

THESE

PRESENTEE PAR

Christian LAURENCE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE DES FACTEURS DE HAMMETT PAR SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE.

Soutenue le Juin 1970

MM. B. WOJTKOWIAK } Présidents
J. LASCOMBE }

Mme M. MARTIN } Examineurs
M. M. CHABANEL }

M. B.P. SUSZ Membre invité

THESE

PRESENTEE PAR

Christian LAURENCE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

ETUDE DES FACTEURS DE HAMMETT PAR SPECTROSCOPIE
INFRAROUGE.

Soutenue le Juin 1970

MM. B. WOJTKOWIAK } Présidents
J. LASCOMBE }

Mme M. MARTIN } Examineurs
M. M. CHABANEL }

M. B.P. SUSZ Membre invité



A mes parents, à ma femme, à Valérie.

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrochimie moléculaire de la Faculté des Sciences de Nantes sous la direction de M. WOJTKOWIAK. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir constamment soutenu et conseillé et pour la confiance qu'il m'a toujours accordée.

Je remercie MM. les professeurs LASCOMBE et SUSZ, Mme MARTIN et M. CHABANEL, maîtres de conférence, qui me font l'honneur de juger ce travail.

Je n'oublie pas l'hospitalité dont a fait preuve M. le professeur SUSZ en m'accueillant à Genève dans son laboratoire. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie enfin M. GUIHENEUF pour les discussions fructueuses et amicales dont il m'a fait bénéficier et Mlle FRIGOUT pour son précieux concours en synthèse organique.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE .- EFFETS DE SUBSTITUANT ET FACTEURS DE HAMMETT	3
CHAPITRE I .- Nature des effets de substituant	4
CHAPITRE II .- Mesure des effets de substituant par les facteurs du type Hammett	11
DEUXIEME PARTIE .- EFFETS DE SUBSTITUANT ET FREQUENCES DE GROUPE	39
CHAPITRE I .- Généralités	40
CHAPITRE II .- Effets de substituant sur les fréquences $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{NH}_2)$ des phénols et des anilines	48
CHAPITRE III .- Effets de substituant sur les fréquences $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{CN})$ des acétophénones, acides benzoïques, benzophénones et benzonitriles	57
TROISIEME PARTIE .- FREQUENCES DE GROUPE ET FACTEURS DE HAMMETT	69
CHAPITRE I .- Les facteurs σ , σ^- et σ^+	83
CHAPITRE II .- Les facteurs σ^o et σ^n . La relation de Yukawa et Tsuno	87
CHAPITRE III .- Les facteurs de Taft-Ehrenson et d'Exner	96
CHAPITRE IV .- Les facteurs de Dewar, Yukawa-Tsuno et Swain ..	103
CHAPITRE V .- Les facteurs de Thirot	107
RESUME ET CONCLUSION	112
APPENDICE I	115
APPENDICE II	116
BIBLIOGRAPHIE	120

INTRODUCTION

L'action d'un substituant sur la distribution électronique des hydrocarbures benzéniques reste encore mal connue. La complexité des molécules et la faiblesse des perturbations étudiées rend les résultats des calculs théoriques souvent contradictoires. Les facteurs empiriques obtenus à partir de mesures de réactivité chimique demeurent donc une source importante de renseignements sur la nature et l'importance des effets de substituant. Toutefois, depuis l'établissement de l'équation de Hammett (1) $P - P^o = \rho\sigma$ (*), l'obtention de bonnes corrélations a souvent nécessité l'utilisation de facteurs σ différents de ceux proposés à l'origine. Il en a résulté une prolifération d'échelles σ qui détruit l'utilité prévisionnelle de l'équation de Hammett. Par ailleurs, on a tenté de scinder l'influence électronique des substituants, mesurée globalement par σ , en composantes inductive σ_i et de résonance σ_r . Malheureusement, les échelles σ_i , σ_r proposées par Taft-Ehrenson, Dewar, Exner, Yukawa, Thiro et Swain (1) aboutissent à des théories électroniques contradictoires.

Deux innovations récentes proviennent de l'utilisation de techniques physiques modernes, en particulier la résonance magnétique nucléaire du fluor (2-5), et de méthodes statistiques d'investigation des corrélations linéaires multiples du type $P - P^o = \rho_i \sigma_i + \rho_r \sigma_r$. Toutefois, le fluor ne semble plus être considéré comme un "observateur" sûr des effets électroniques dans

(*) P^o et P propriétés physiques de la molécule non substituée et substituée, σ facteur de Hammett et ρ constante de proportionnalité

les molécules de fluorobenzène substituées (6, 7). Quant aux études statistiques, elles n'ont porté que sur les facteurs σ_I et σ_R^o de Taft en série benzénique (8-10) et sur ces mêmes facteurs ainsi que ceux de Dewar et d'Exner en série naphthalénique (11), ou sur les effets stériques et électriques des substituants ortho (12-14). Nous avons pensé que la variation de fréquence d'un vibreur isolé fixé sur un noyau benzénique différemment substitué devait constituer un reflet fidèle des effets électroniques du substituant, et qu'alors l'analyse statistique des corrélations linéaires multiples entre les fréquences infrarouges et l'ensemble des échelles σ proposées jusqu'à ce jour aiderait à clarifier le problème touffu des constantes de substituant.

Dans une première partie, nous adopterons une théorie électronique unifiée des effets de substituant et, à la lumière de celle-ci, entreprendrons une mise au point critique des diverses échelles de constantes de substituant.

Dans une deuxième partie, nous tracerons un schéma directeur des effets de substituant modifiant la fréquence des vibrations de valence des groupements OH des phénols et des acides benzoïques, NH_2 des anilines, $C=O$ des acétophénones, benzophénones et acides benzoïques et $C\equiv N$ des benzonitriles, et étudierons certains aspects des relations fréquence-acidité (ou basicité).

Dans une dernière partie, nous établirons des corrélations linéaires entre ces fréquences et les constantes de substituant et en ferons l'étude statistique dans l'espoir de sélectionner la meilleure échelle de constantes de substituant, c'est-à-dire la plus générale, la plus précise et la plus significative du point de vue électronique.

PREMIERE PARTIE

EFFETS DE SUBSTITUANT
ET FACTEURS DE HAMMETT

CHAPITRE I

NATURE DES EFFETS DE SUBSTITUANT

Les notions simples d'effets inductif, mésomère et électromère (15) ne suffisent plus à expliquer l'influence d'un substituant X sur les propriétés d'une fonction Y dans les molécules $\text{XC}_6\text{H}_4\text{Y}$. Les écoles de Dewar, Murrell et Taft développent actuellement des théories électroniques de l'effet de substituant plus élaborées. Nous en proposons ici une synthèse. Deux cas sont à envisager.

I—LA FONCTION Y EST ISOLEE DU NOYAU BENZENIQUE

Le substituant agit alors par effet inductif sigma ($\text{I}\sigma$), par effet de champ direct (F), par effet inductif π ($\text{I}\pi$) et par effet mésomère (M).

1° - Les effets de champ et inductif σ .

La polarisation successive des liaisons σ (effet $\text{I}\sigma$) séparant X de Y est négligeable au-delà du deuxième atome de carbone après le substituant et l'effet inductif σ de Ingold est en fait principalement l'effet de champ du dipôle $\text{C}_4\text{-X}$ (16, 17a, 18). Le potentiel électrique agissant sur Y est égal à $D^{-1} r^{-2} \cos \theta$, ou même selon Dewar à $(Dr)^{-1}$ si : (i) un solvant polaire disperse la charge δX en son sein et réduit l'action du dipôle à celle de la charge δC_4 , (ii) le dipôle est suffisamment long devant la distance $\text{C}_4\text{-Y}$ (iii) $\cos \theta$ diffère peu de l'unité (6, 7, 16) (fig. 1 et 2).

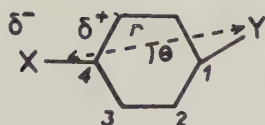


Fig. 1.- Effet de champ d'un dipôle point.

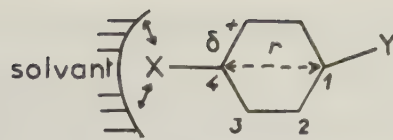


Fig. 2.- Approximation de Dewar.

Dans ce modèle les électrons π n'interviennent, par rapport à un cyclo-
alcane hypothétique de même géométrie, que pour modifier la valeur de la
constante diélectrique microscopique D , valeur d'ailleurs faible à l'intérieur
de la molécule ce qui favorise la primauté de la charge δC_4 sur δX .

2° - L'effet mésomère.

Il correspond à un transfert d'électrons π entre le substituant et le noyau
(17 b, 19-21). Pour un substituant $-M$, la théorie de la mésomérie prévoit une
diminution de la charge π des atomes de carbone en ortho et para de X et une
variation nulle en méta. La théorie des orbitales moléculaires (excepté la
théorie simplifiée de Hückel) prédit par contre une décroissance pour les trois
positions, plus faible toutefois en méta qu'en ortho et para (fig.3).

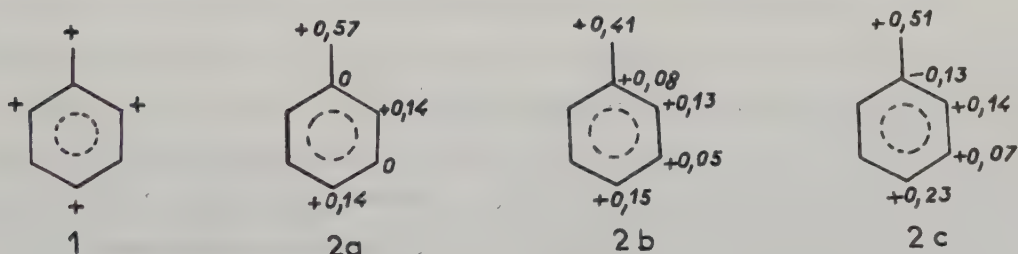


Fig. 3.- Polarisation du nuage π provoquée par un substituant
+ M, le radical CH_2 (1) Théorie de la mésomérie
(2) Méthodes d'orbitale moléculaire a de Hückel b w c SCF.

Le multipôle π ainsi créé agit sur Y par effet de champ (fig.4). De plus,
la variation des charges π de chaque atome de carbone modifie leur électroné-
gativité, ce qui peut entraîner des effets secondaires, principalement un effet $I\sigma$
sur Y à partir de C_1 .

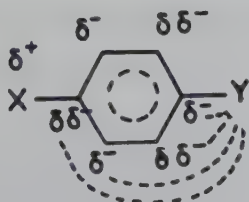


Fig. 4- Action du multipôle π mésomérique créé par un
substituant $+M$ sur la fonction Y .

3° - L'effet inductif π .

C'est une polarisation des électrons π du noyau, mais sans transfert de charge entre celui-ci et le substituant (17 c). D'après Dewar (16, 22), le mécanisme en est le suivant : le champ électrostatique du substituant rend plus ou moins électronégatif le carbone C_j sur lequel il est fixé, ce qui entraîne une variation $\delta\alpha$ de l'intégrale de Coulomb αC_j . Cette perturbation se transmet aux autres atomes C_j du noyau, du fait de la polarisabilité mutuelle π_{ij} des atomes de carbone. L'effet $I\pi$ reste toutefois une perturbation à courte portée, car on suppose négligeables les variations des intégrales de Coulomb des atomes autres que l'atome substitué. Trois raisons laissent penser que cette interprétation est inexacte (23) : (i) le champ d'un substituant très polaire ne doit pas agir à aussi courte portée, s'il constitue l'unique cause de la perturbation ; (ii) les valeurs $\delta\alpha$ dues aux substituants très polaires ou porteurs de charge sont faibles ; (iii) pour les substituants porteurs d'un doublet libre, le signe de $\delta\alpha$ est inverse de celui du champ électrostatique du substituant ; ainsi les halogènes attirent les électrons π par effet de champ mais repoussent les électrons π par effet $I\pi$! Selon Murrell (17c, 23-25) le mécanisme est en fait double : à l'effet coulombien à courte portée décrit précédemment s'ajoute une répulsion, également à courte portée, entre le doublet libre de symétrie π de l'atome en contact avec le noyau et les électrons π du carbone adjacent. Cette répulsion est attribuée au principe d'exclusion de Pauli (puisque deux électrons de même spin essaient d'occuper le même espace lorsque l'orbitale du doublet se recouvre avec l'orbitale atomique du carbone adjacent), plutôt qu'au champ électrostatique des électrons $p\pi$, d'où son nom de répulsion d'échange. Mais l'important reste que cette répulsion est proportionnelle à la densité électronique de l'atome substitué. Notons que les substituants CH_3 ou CF_3 , bien que non porteurs de doublet libre sur le premier atome, sont susceptibles de donner lieu à une telle répulsion à partir de l'orbitale de groupe de symétrie π obtenue par combinaison des trois orbitales $\sigma(C-H)$ ou $(C-F)$. Il n'est pas étonnant d'observer que les effets $I\pi$ du CH_3 et du CF_3 proviennent principalement, l'un d'une répulsion d'échange, puisque le dipôle $C-CH_3$ est faible, l'autre de l'effet attracteur coulombien, puisque la population électronique de l'orbitale $2p\pi$ du carbone est grandement réduite par le fluor (23).

Récemment Godfrey (26, 27) a développé cette interprétation de l'effet $I\pi$ en additionnant aux effets coulombien et d'échange à courte portée, $\delta\alpha_S$, un effet coulombien à longue portée, $\delta\alpha_E$. Le principal responsable de la polarisation inductive des électrons π du noyau dans l'état fondamental reste l'effet à courte portée. Toutefois, dans la méthode d'orbitales moléculaires utilisée par Godfrey (modèle d'orbitales localisées), si $\delta\alpha_E$ n'intervient pas dans la perturbation inductive de la fonction d'onde, il apparaît, avec $\delta\alpha_S$, dans la perturbation mésomérique.

En définitive, le multipôle π créé par effet $I\pi$ du substituant X agit sur la fonction Y de la même façon que l'effet mésomère, c'est-à-dire, par effet de champ et éventuellement par un effet secondaire $I\sigma$.

4° — Effet inductif π et effet mésomère.

L'effet inductif π est la source de nombreuses confusions. Dans la théorie électronique simplifiée de la chimie organique le vocable "effet inductif" englobe l'effet de champ et l'effet inductif π , tout au moins pour les substituants $-I\pi$, alors que l'on pensait décrire par ce terme la polarisation des liaisons σ ! De même pour les substituants $+I\pi$, l'effet appelé "mésomère" est en fait la somme de la partie répulsive de l'effet $+I\pi$ et du véritable effet mésomère du substituant. Cette confusion provient de ce que les effets $I\pi$ et M produisent des polarisations d'électrons π très proches l'une de l'autre. Si l'on essaie de les séparer uniquement à partir de la répartition électronique de l'état fondamental, il s'impose d'étudier les positions méta : un effet $+I\pi$ les désactive tandis qu'un effet $+M$ agit en sens inverse.

Une séparation des effets $I\pi$ et M est toutefois possible par spectroscopie ultraviolette (25). Ainsi la relation $-\Delta\nu = nA + I\delta\alpha_S^2$ prévoit assez bien le déplacement de fréquence $\Delta\nu$ d'une transition $\pi \rightarrow \pi^*$ de benzènes homo-substitués n fois, sous l'influence des effets M et $I\pi$, mesurés respectivement par A et $\delta\alpha_S$. I est fonction du nombre et de la position des substituants, ainsi que de la nature de la transition ; il se calcule théoriquement. La pente de la droite $I/n = f(\Delta\nu/n)$ mesure $\delta\alpha_S^2$ mais en réalité c'est la combinaison de plusieurs méthodes qui fournit les valeurs approchées de A, $\delta\alpha_S$ et $\delta\alpha_E$ du tableau I.

Tableau I

Substituants	$\delta\alpha_S^{(*)}$	$\delta\alpha_E^{(*)}$	A ^(*)
F	85	- 35	0,5
Cl	35 à 50	- 35	9,5
Br	30 à 50		10
OH	100 à 140		12
OCH ₃	110 à 120	- 10	11
NH ₂	~ 138		35,5
CH ₃	35 à 40	+ 5	5,5
CN	- 45 à - 70		13,5
CHO	- 55 à - 85		26,5
NO ₂	- 65 à - 85	- 50	15

(*) Unité : 100 cm⁻¹.

Aussi bien les substituants +M que les substituants -M diminuent l'énergie de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ ($A > 0$). Donc pour un substituant qui donne et accepte des électrons tout à la fois, A mesure la somme -M + M'. L'augmentation rapide de A en passant du fluor au chlore peut donc ne pas provenir uniquement des différences des potentiels d'ionisation des doublets, puisque le chlore peut accepter des électrons π dans ses orbitales vacantes 3d. Précisons également que des valeurs non nulles de A ne préjugent pas de l'existence d'un véritable effet mésomère dans l'état fondamental, en particulier pour les substituants dont l'effet mésomère est le plus controversé (les substituants alkyles et CF₃ et les substituants -M).

Dans l'approximation des orbitales moléculaires de Hückel, les effets I_π et M produisent des polarisations π qualitativement identiques, d'où le nom d'effet inductomésomère donné par Dewar à l'effet I_π et la possibilité, selon cet auteur, d'englober les effets M et I_π en un paramètre unique M'_i qui constitue le facteur de proportionnalité entre la charge π produite sur l'atome i par substitution de l'atome i et la polarisabilité atomique mutuelle π_{ij} (16). Une comparaison des déplacements chimiques du fluor 19 des 2,5-diméthylfluorobenzène et fluorobenzène substitués en para du fluor permet à Dewar (4) d'estimer les contributions respectives des effets I_π et M à la polarisation π totale. Pour les substituants NO₂ et COOH, l'inhibition stérique de l'effet mésomère semble totale dans le composé diméthylé, et la polarisation π semble réduite de 81% et 91% respectivement. Ces résultats suggèrent que l'effet I_π est peu important et sont en contradiction avec ceux de Clark qui affirme que la distri-

bution électronique de l'état fondamental des hydrocarbures benzéniques monosubstitués dépend principalement de l'effet I_{π} du substituant (28).

5° — Résumé

Quoiqu'il en soit, le champ électrique du multipôle π total s'ajoute au champ du dipôle C-X et l'effet du substituant X sur la fonction Y dénommé alors par Taft effet polaire (29), est proportionnel au champ scalaire total.

II—LA FONCTION Y INTERAGIT AVEC LE NOYAU PAR EFFETS M ET I_{π}

Le substituant agit alors sur la fonction non seulement par le champ scalaire total décrit précédemment mais également en modifiant l'interaction de la fonction avec le noyau. Car l'effet mésomère des groupements X et Y n'est le même dans la molécule bisubstituée XC_6H_4Y et dans les molécules monosubstituées XC_6H_5 et YC_6H_5 que si leurs effets inductifs π sont nuls. Les formules mathématiques, dérivées d'une méthode d'orbitales moléculaires (modèle des orbitales localisées), qui traduisent l'effet d'un substituant sur les énergies et les fonctions d'onde des états électroniques des hydrocarbures aromatiques, se composent bien de deux termes indépendants, un terme inductif et un terme mésomérique, mais ce dernier renferme à la fois des paramètres mésomériques et des paramètres inductifs, si bien que dans un hydrocarbure benzénique monosubstitué, l'effet $+I_{\pi}$ d'un substituant milite contre la donation d'électrons au noyau par effet $+M$ et favorise un départ des électrons du noyau vers le substituant (un effet $-I_{\pi}$ agit en sens inverse) (25). L'extension aux dérivés disubstitués est évidente : si le substituant augmente l'effet $+I_{\pi}$ du groupe fonctionnel, l'effet $+M$ de ce dernier diminuera. Ce résultat est d'ailleurs intuitif. Comparons l'interaction du NH_2 avec le noyau dans l'aniline et la para-méthoxyaniline. Dans ce dernier composé, le carbone sur lequel est fixé le NH_2 possède une densité électronique π plus forte que dans l'aniline du fait du substituant p- OCH_3 . Donc la répulsion d'échange entre l'orbitale du doublet libre et l'orbitale du carbone adjacent va croître, et le recouvrement des deux orbitales diminuer. Le tableau II schématise les variations des interactions du substituant et du groupe fonctionnel avec le noyau dans le composé disubstitué par rapport aux dérivés monosubstitués pour trois exemples types.

Tableau II

$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2$	$\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$	$\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COCH}_3$
$\text{OCH}_3 + \text{I}\pi \nearrow + \text{M} \searrow$ $\text{NH}_2 + \text{I}\pi \nearrow + \text{M} \searrow$	$\text{NO}_2 - \text{I}\pi \nearrow$ $\text{COCH}_3 - \text{I}\pi \nearrow - \text{M} \searrow$	$\text{OCH}_3 + \text{I}\pi \searrow + \text{M} \nearrow$ $\text{COCH}_3 - \text{I}\pi \searrow - \text{M} \nearrow$

Ces considérations éclairent la notion d'effet inductoélectromère introduite par Dewar. De même les termes "polarisation mutuelle du groupe fonctionnel et du substituant", "réduction mutuelle des effets mésomères" (51), "effets de saturation" (38), employés pour décrire les phénomènes naissant de la présence de deux substituants (principalement en para l'un de l'autre) qui polarisent le nuage π dans le même sens, s'expliquent au mieux par ce schéma d'interaction. Cependant les phénomènes les plus étudiés restent ceux provoqués par la présence de deux groupements en para l'un de l'autre et polarisant les électrons π en sens contraire. L'accord s'est fait dans le passé pour imaginer une conjugaison mutuelle entre les deux groupes par l'intermédiaire des électrons π du noyau. Dans la théorie de la mésomérie, cet effet, appelé électromère, correspond à une résonance entre les formes limites suivantes



où Y est l'accepteur et X le donneur. Mais on peut se demander si la structure quinonique a vraiment un sens dans l'état fondamental. Il paraît en tout cas acquis qu'on ne peut lui associer le transfert de charge intramoléculaire se produisant lors d'une transition électronique. Selon Suppan (30), ce transfert se produit toujours entre le noyau, et non le groupe donneur, et la fonction acceptrice (du moins pour les cas étudiés : $\text{X} = \text{OR}$ ou NR_2 , $\text{Y} = \text{NO}_2$ ou COR). Dans la N,N-diméthyl-p-nitrosoaniline, Heilbronner (31) trouve qu'une augmentation de 19 % de la forme mésomère $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4=\text{Y}^-$ est responsable de l'accroissement du moment dipolaire en passant de l'état fondamental au premier état singlet excité et que la forme $\text{X}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{Y}^-$ n'intervient pas. Cela indiquerait, de la même façon que l'effet inductomésomère explique une partie des phénomènes attribués autrefois à l'effet mésomère, que l'effet inductoélectromère puisse se substituer souvent à l'effet électromère.

CHAPITRE II

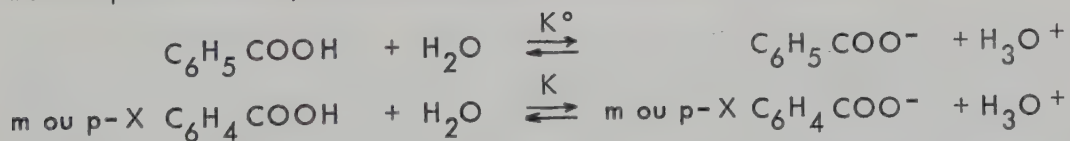
MESURE DES EFFETS DE SUBSTITUANT PAR LES FACTEURS DU TYPE HAMMETT

Jusqu'à présent les auteurs des diverses échelles de constantes empiriques de substituant sont restés plutôt imprécis, ou sont entrés en controverse au sujet de la signification électronique de leurs paramètres. Munis de la théorie précédente, nous nous proposons de mettre en évidence ce que mesure exactement chaque constante σ . Ceci nécessite tout à la fois d'en analyser le mode de définition et le domaine de validité.

I—LES ECHELLES GLOBALES

1° — Le facteur de Hammett σ .

Il est défini à partir de l'équilibre de dissociation ionique des acides benzoïques méta et para-substitués dans l'eau à 25 ° C (32) :



$$\sigma_{\text{m ou p}} \equiv \log (K_{\text{m ou p}}/K^0)$$

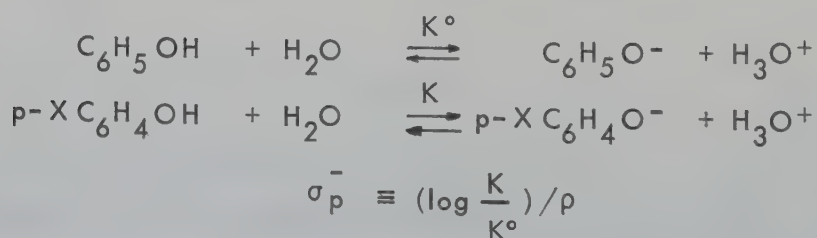
Dans ces conditions l'équation de Hammett, $P - P^0 = \rho\sigma$, permet de prévoir la variation d'une propriété P du groupe fonctionnel due aux effets électroniques d'un substituant fixé sur le noyau. La vérification complète de cette équation impliquerait : (i) que la variation du pK_a des acides benzoïques, δpK_a , mesure bien uniquement des effets électroniques internes propres au

substituant et proportionnels dans la molécule neutre et dans l'anion ; (ii) qu'un changement de solvant n'altère pas les valeurs σ , ou les altère tous par un facteur constant, mais soit englobé par le facteur de proportionnalité ρ ; (iii) que le mécanisme d'interaction du groupement XC_6H_4 avec Y soit unique ; (iiii) que les facteurs σ_m et σ_p permettent de placer sur une même droite les substituants méta et para, c'est-à-dire que l'on inclue la dépendance positionnelle de l'effet de substituant dans σ , et qu'alors l'égalité $\rho_m = \rho_p$ soit vérifiée dans tous les cas.

Or les écarts à l'équation théorique sont si fréquents que l'on a été amené à définir de nouveaux paramètres, en particulier σ^- , σ^+ et σ^o , pour ramener sur une même droite les points trop dispersés. L'origine des déviations résulte donc de ce qu'une ou plusieurs des quatre conditions ci-dessus n'est pas remplie. Seule la condition (iii) nous intéresse dans ce travail, puisqu'elle fournira des faits expérimentaux à l'appui, ou à l'encontre, de la théorie électronique du premier chapitre. Effectivement jusqu'à présent les auteurs des diverses échelles et la plupart de leurs utilisateurs lui imputaient toutes les déviations observées et traduisaient les différences $\sigma^- - \sigma$, $\sigma^+ - \sigma$, $\sigma^o - \sigma$ en termes électroniques. Nous allons voir qu'une grande prudence s'impose en ce domaine.

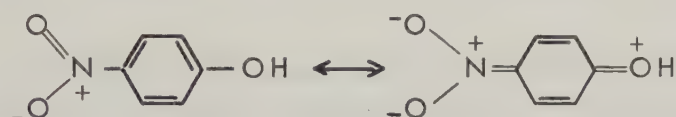
2° - Le facteur σ^- .

Si l'on porte les pK des phénols ou des anilines substitués en fonction de σ , les substituants para attracteurs d'électrons π (p-NO₂, p-CN, p-COX...) s'écartent de la linéarité. Pour ramener ces points écarts sur la droite des autres substituants, il faut remplacer la constante σ_p par une constante σ_p^- qui est donc définie comme suit (33, 34)



On a longtemps cru que le mécanisme d'interaction mesuré par σ était unique et correspondait à l'effet polaire du substituant car on pensait que l'interaction des fonctions COOH et COO⁻ avec le noyau restait constante en passant du noyau

substitué au non substitué, puisque les pKa des acides ortho-diméthylbenzoïques para-substitués, où l'effet mésomère du groupe fonctionnel semblait inhibé stériquement, suivaient la relation $\rho\sigma$ avec la même constante ρ que les acides benzoïques correspondants (29). De plus en supposant implicitement que les δpK_a des phénols mesuraient des effets électroniques internes et que $\rho_m \equiv \rho_p$ pour les pKa des phénols, on attribuait les différences $\sigma^- - \sigma$ à un mécanisme supplémentaire faisant varier l'interaction des fonctions OH et O⁻ avec le noyau, c'est-à-dire à un effet électromère du type



Cet effet électromère serait plus important dans l'anion C₆H₅O⁻ que dans la molécule neutre, d'où la possibilité d'observer le phénomène. Or :

- le mécanisme mesuré par σ n'est pas unique (voir paragraphe 3°) et l'argument avancé n'est pas fondé, car il ignore la possibilité pour les groupes COOH et COO⁻ d'interagir avec le noyau par effet $-I\pi$, peu sensible aux effets stériques.

- les pKa des phénols ne mesurent pas que des effets électroniques internes. En effet

$$\delta pK_a = \delta \Delta G^\circ / 2,3 RT = \delta (\Delta H^\circ - T \Delta S^\circ) / 2,3 RT$$

et les variations de chacune des fonctions thermodynamiques G, H et S proviennent non seulement d'effets internes propres à la molécule neutre et à son anion, mais aussi d'effets externes résultant d'interactions solutés-solvant. Une suite de déductions et approximations (ΔS interne ≈ 0 , ΔH externe $\approx \beta \Delta S$ externe et $\beta \approx T$) permet de conclure que ΔG° diffère peu de ΔH interne (35). Ceci explique pourquoi la première partie de la condition (i) précédente est souvent remplie et donc le succès des valeurs σ obtenues par mesures de pKa. Malheureusement ces approximations sont dangereuses dans le cas des phénols. Ainsi 85 % du $\delta \Delta G^\circ$ entre le para et le méta-nitrophénol résulte de différences dans $T \Delta S^\circ$, elles-mêmes dues à des différences d'interaction solutés-solvant (35).

ρ_m a toutes les chances d'être différent de ρ_p dans l'ionisation des phénols. En effet pour une réaction au cours de laquelle le groupe fonctionnel Y_1 est transformé en Y_2 ($C_6H_5Y_1 \rightleftharpoons C_6H_5Y_2$) Hine (36) a démontré l'équation

$$\rho = \tau(\sigma_{Y_1} - \sigma_{Y_2})$$

où σ_{Y_2} et σ_{Y_1} sont les facteurs de Hammett des groupes Y_2 et Y_1 et τ un coefficient de transmission de l'effet de substituant au centre réactionnel. A partir de la réaction de référence des facteurs σ , on peut calculer τ_m/τ_p

$$\frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{\sigma_{p-COOH} - \sigma_{p-COO^-}}{\sigma_{m-COOH} - \sigma_{m-COO^-}}$$

si l'on suppose $\rho_m = \rho_p$. Cette hypothèse ne sera vérifiée pour toute autre réaction que si l'équation

$$\frac{\sigma_{p-Y_1} - \sigma_{p-Y_2}}{\sigma_{m-Y_1} - \sigma_{m-Y_2}} = \frac{\tau_m}{\tau_p} = \frac{\sigma_{p-COOH} - \sigma_{p-COO^-}}{\sigma_{m-COOH} - \sigma_{m-COO^-}}$$

est valable avec les substituants Y_1 et Y_2 considérés comme états initiaux et états finaux (ou de transition) de réactions obéissant à l'équation de Hammett. L'équation de Hine n'indique pas dans quelle mesure ρ_m est différent de ρ_p car elle n'est pas vérifiable expérimentalement (1). Jaffé (37) a tenté de tester statistiquement cette différence pour 336 réactions et a conclu que dans 75 % des cas elle n'était pas significative. Mais ce test est intrinsèquement non probant puisqu'il utilise les valeurs σ_m et σ_p qui contiennent déjà l'hypothèse $\rho_m = \rho_p$. Tout au plus permet-il de déterminer les réactions pour lesquelles le rapport ρ_p/ρ_m est nettement différent de sa valeur pour les acides benzoïques.

Donc, qualitativement, l'échelle σ^- n'indique pas l'existence d'effets électromères et quantitativement elle ne fournit pas une mesure de l'interaction d'un substituant attracteur d'électrons π avec un groupe fonctionnel donneur, dans un noyau benzénique.

3°- Les facteurs σ° .

Lorsque l'on porte les pKa des acides phénylacétiques para-substitués en fonction du facteur σ_p , les substituants para donneurs d'électrons π dévient de la linéarité. La condition (i) est cependant remplie puisque pour les acides carbo-

xyliques l'approximation $\Delta G^\circ \simeq \Delta H$ interne est bien vérifiée. La condition (iii) n'est donc pas satisfaite. Or, dans les acides $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{COOH}$ le mécanisme d'interaction est certainement unique (c'est l'effet polaire) puisque la fonction COOH est isolée du noyau par un CH_2 . Il s'ensuit que dans les acides benzoïques le facteur σ_p , en plus de l'effet polaire du substituant, contient une interaction entre COOH ou COO^- et les substituants donneurs. Il est donc important de définir une échelle d'effets polaires, libre de toute interaction supplémentaire entre le substituant et le groupe fonctionnel. Plusieurs ont été proposées : σ^n , σ^o et σ_G .

L'échelle σ_G de Norman basée sur des déterminations expérimentales erronées doit être abandonnée (1). L'échelle σ^n de Wepster (38) contient encore quelque participation d'effets inductoélectromères (1). L'échelle σ^o de Taft (39) basée sur l'étude des réactions de composés du type $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Y}$ semble moins précise que l'échelle σ_y^o de Yukawa et Tsuno (40) définie à partir des constantes de vitesse d'hydrolyse des esters $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$. Cependant deux problèmes importants relatifs aux échelles σ^o et σ_y^o restent à résoudre :

a) Les valeurs de σ^o et σ_y^o étant déterminées dans l'eau ou des milieux aqueux, peut-on les généraliser aux solvants apolaires ? En particulier l'ordre d'effet polaire donneur d'électrons des substituants para-alkyles obtenu par Yukawa et Tsuno dans un mélange aqueux à 60 % d'acétone



est-il libre des phénomènes de solvation auxquels les groupes alkyles semblent sensibles ?

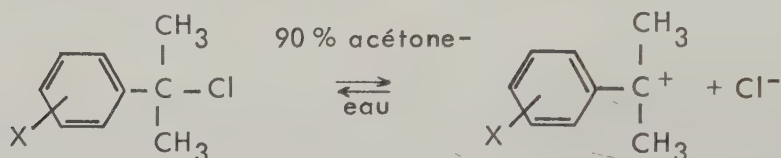
b) Les hypothèses concomitantes de Yukawa et Tsuno (*) $\rho_m^o = \rho_p^o$ et $\sigma_p = \sigma_{yp}^o$ pour $p\text{-NO}_2$ et $p\text{-COCH}_3$ sont-elles fondées ? Autrement dit, est-il vrai que la différence des effets inductoélectromères de $p\text{-NO}_2$ et $p\text{-COCH}_3$ entre $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ soit nulle, et est-il justifié de chercher une droite unique pour les substituants méta et para dans les composés $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Y}$, quel que soit Y ? Pour cette dernière question, la réponse est oui si le rapport

(*) Noter que l'échelle σ^o de Taft contient également l'hypothèse $\rho_m^o = \rho_p^o$

$(\sigma_{p-CH_2Y} - \sigma_{p-CH_2Y'}) / (\sigma_{m-CH_2Y} - \sigma_{m-CH_2Y'})$ reste constant quel que soit Y et Y'. Exner (41) a démontré pour plusieurs groupements CH_2X la relation $\sigma_p \simeq 1,14 \sigma_m$. Il est donc possible qu'assez souvent le rapport ci-dessus soit peu différent d'une constante.

4° - Le facteur σ^+ .

Les différences $\sigma_p - \sigma_p^0$ pour les substituants donneurs d'électrons π mesurent donc un effet inductoélectromère. Comme elles restent faibles il est préférable de remplacer σ_p par un facteur σ_p^+ où ces effets sont plus importants. L'échelle σ^+ de Brown (42) est définie à partir des constantes de vitesse k de la solvolysé des chlorures de phényldiméthylcarbinol



selon la procédure suivante : les substituants méta dont les valeurs σ_m donnent une excellente linéarité avec $\log k/k^0$ servent à déterminer une pente ρ_m et les valeurs σ_m^+ ou σ_p^+ sont calculées par la relation :

$$\sigma_{m \text{ ou } p}^+ = (\log \frac{k}{k^0}_{m \text{ ou } p}) / \rho_m$$

Remarquons à nouveau l'hypothèse $\rho_m = \rho_p^+$ non vérifiable avec la théorie de Hine puisque les valeurs σ du groupement $C(CH_3)_2Cl$ dans l'état de transition sont inconnues.

5° - La relation de Yukawa et Tsuno.

En définitive, l'action totale d'un substituant sur une propriété P d'une molécule C_6H_5Y où Y attire les électrons π du noyau s'exprime par la somme de son effet polaire $\rho^0 \sigma^0$ et de son effet inductoélectromère proportionnel à $\sigma^+ - \sigma^0$:

$$P - P^0 = \rho^0 \left[\sigma_p^0 + r(\sigma_p^+ - \sigma_p^0) \right]$$

C'est l'équation de Yukawa et Tsuno (40, 43) (en méta : $P - P^0 = \rho^0 \sigma_m^0$); r mesure l'importance de l'interaction de Y avec les électrons π du noyau, pour

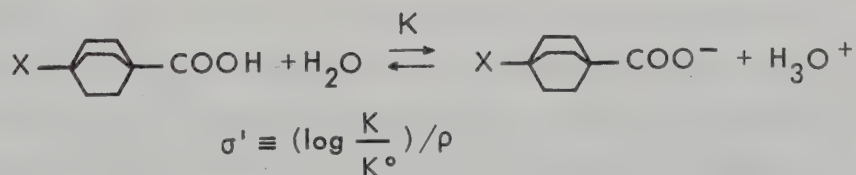
une propriété P statique, ou, si Y évolue au cours d'une réaction, la différence des interactions avec le nuage π de Y et d'un groupe Y' correspondant à un état final ou à un état de transition (selon que $P = \log K$ ou $\log k$). L'équation précédente est à deux variables mais peut se résoudre graphiquement ainsi : la pente ρ^0 se calcule à partir des substituants en méta pour lesquels $\sigma_m^+ - \sigma_m^0 \simeq 0$; r est alors la pente de la droite $(P - P^0) - \rho^0 \sigma_p^0 = f(\sigma_p^+ - \sigma_p^0)$. On doit retrouver les mêmes valeurs de ρ^0 et de r par une méthode de régression linéaire multiple avec σ_p^0 et $\sigma_p^+ - \sigma_p^0$ comme variables indépendantes.

II—LES SEPARATIONS DES EFFETS F , I_π et M

Alors que le groupement XC_6H_4 influence CH_2Y par un mécanisme unique (l'effet polaire) le substituant X agit sur le noyau par trois effets différents : F , I_π et M . On conçoit tout l'intérêt d'une séparation de ces trois phénomènes. Pour des raisons pratiques évidentes, c'est cependant en deux parties "inductive" I et de "résonance" R , que les auteurs ont tenté de diviser l'effet de substituant, entretenant ainsi la confusion existant entre effet de champ et effets inductifs σ et π d'une part, effets I_π et M d'autre part.

La détermination de I repose sur la comparaison des effets inductifs existant dans les systèmes saturés et dans le noyau benzénique. Diverses échelles de constantes inductives ont été proposées.

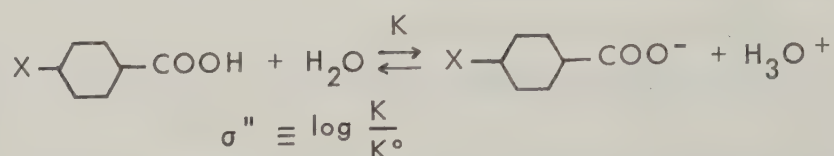
a) Roberts (44) définit σ' à partir du pK_a des acides 1-carboxyliques du bicyclo [2.2.2] octane substitués en 4 ($X = OH, Br, CN, COOC_2H_5$)



Constatant que ces acides possèdent une colinéarité des liaisons C_4-X et C_1-COOH , une taille et une rigidité identiques à celles des acides benzoïques para-substitués, cet auteur suppose que les facteurs ρ pour la dissociation de ces deux séries d'acides sont égaux dans les mêmes conditions, à savoir $\rho = 1,464$ dans un mélange eau-éthanol à 50 % en volume ($t = 25^\circ C$). Les données de Stock (18, 45) pour d'autres substituants des mêmes acides et pour les acides

1-carboxyliques du bicyclo [2.2.2] octène-2 et du dibenzobicyclo [2.2.2] octadiène-2,5 substitués en 4, complètent de façon cohérente l'échelle σ' .

b) Par contre Siegel (46) pense que le noyau cyclohexanique se rapproche davantage du noyau benzénique, et pose $\rho=1$ pour les pKa dans l'eau à 25 ° C des acides 1-carboxyliques du cyclohexane trans-substitués en 4.



Les constantes σ'' ainsi calculées pour les substituants OH, Cl, Br, OCH₃ et COOCH₃ valent environ 0,76 fois σ' .

c) Taft (29) utilise les réactions d'hydrolyse acide et basique des esters XCOOR pour isoler l'effet inductif du substituant X. L'effet de substituant sur la constante de vitesse de l'hydrolyse basique peut être considéré comme la somme d'un effet inductif proportionnel à une constante σ_X^* , d'un effet stérique S et d'un effet de résonance R :

$$\log (k/k^\circ)_B = \rho_B \sigma_X^* + S_B + R_B$$

k° se rapporte cette fois au substituant CH₃ et non plus à l'hydrogène. De même, pour l'hydrolyse acide on a

$$\log (k/k^\circ)_A = \rho_A \sigma_X^* + S_A + R_A$$

Considérant la similitude des états de transition des hydrolyses acide et basique et le caractère saturé du carbone portant le substituant dans ces états, Taft suppose $S_A \simeq S_B$ et $R_A \simeq R_B \simeq 0$. De plus, pour tenter de placer sur la même échelle les constantes ρ en série aliphatique et aromatique, il égale $\rho_B - \rho_A$ à 2,48. Malgré toutes ces hypothèses

$$\sigma_X^* = \left[\log (k/k^\circ)_B - \log (k/k^\circ)_A \right] / 2,48$$

mesure bien selon Taft le pouvoir inductif du substituant X car :

$$- \sigma_{\text{XCH}_2}^* \text{ est proportionnel à } \sigma_X' \text{ pour les groupes H, OH, CN et Br :}$$

$$\sigma_X' \simeq 0,45 \sigma_{\text{XCH}_2}^*$$

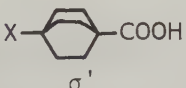
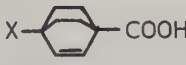
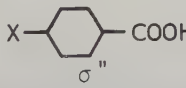
- les valeurs σ^* des groupes X et XCH_2 ou XCH_2 et XCH_2CH_2 permettent de calculer un facteur d'atténuation constant de l'effet inductif par groupe méthylène : $\sigma_X^* \simeq 2,8 \sigma_{XCH_2}^*$

- les effets mesurés par σ^* sont pratiquement additifs :

$$\sigma_{CXYZ}^* \simeq \sigma_{CH_2X}^* + \sigma_{CH_2Y}^* + \sigma_{CH_2Z}^*$$

Le tableau III permet de comparer ces constantes inductives ramenées à une même échelle arbitraire et de montrer qu'elles sont encore mal fixées.

Tableau III — Echelles de constantes inductives

X		C ₂ H ₅	CH ₃	OCH ₃	OH	COOR	CF ₃	Br	Cl	CN	NO ₂	COOH
0,45 σ^* XCH ₂	1	-0,05	-0,05	0,25	0,25	0,30	0,41	0,45	0,47	0,58	0,63	0,30
 σ'	2	-0,012	-0,008	0,282	0,221	0,283	0,375	0,44	0,441	0,556	0,63	
	3				0,276	0,245		0,44				0,251
 σ''	2		+0,002			0,300	0,402					0,280
 σ''''	4			0,325	0,290	0,312			0,428	0,562		

Solvants : (1) eau + acétone ou alcools. (2) eau + éthanol, 50 % en poids. (3) eau + éthanol, 50 % en volume. (4) eau.

En particulier les valeurs σ' indiquent que les groupes alkyles ont un effet inductif donneur d'électrons pratiquement nul, ce qui correspond bien au passage d'un dipôle $C_{sp^3} - H$ très faible à un dipôle $C_{sp^3} - C_{sp^3} H_3$ équivalent mais plus éloigné. Par contre les valeurs σ^* sont beaucoup plus fortes, dans l'ordre : $C(CH_3)_3 > CH(CH_3)_2 > CH_2CH_3 > CH_3 > H$. Ritchie (48) a démontré que les valeurs σ^* des groupes alkyles ne mesuraient pas uniquement un effet inductif. On a proposé diversement la participation des effets suivants : hyperconjugaison, effets stériques, effets de solvant. Il est probable que le comportement particulier des groupes alkyles et les discordances entre les diverses échelles proviennent de l'inexactitude des hypothèses (i) et (ii) du I 1°.

1° - Les facteurs σ_I et σ_R^O de Taft-Ehrenson.

La séparation proposée initialement par Taft (49) est basée sur cinq hypothèses : (1) les effets de substituant peuvent être considérés comme une somme de contributions indépendantes, inductive et de résonance $P - P^O = I + R$; (2) les effets inductifs d'un substituant méta sont les mêmes que ceux d'un substituant para $I_{\text{méta}} = I_{\text{para}}$; (3a) les effets inductifs sur l'ionisation des acides benzoïques et bicyclo [2.2.2] octanoïques sont égaux $\sigma_I = \sigma' (= 0,45 \sigma^*)$; (3b) les effets inductifs en série aromatique et aliphatique sont proportionnels $I = \rho_I \sigma_I = 0,45 \rho_I \sigma^*$; (4a) les effets de résonance de substituants en positions méta et para sont dans un rapport constant $R_{\text{méta}} = \alpha R_{\text{para}}$; (4b) α est égal à 1/3 pour les substituants agissant par effet polaire (1/10 dans le cas d'effets électromères); (5) les sensibilités aux effets inductifs et de résonance sont également dans un rapport constant : $\rho_I = \rho_R$ para et $\alpha \rho_I = \rho_R$ méta.

Les hypothèses 1, 2 et 4 permettent de calculer la partie inductive I ,

$$I = \frac{1}{1-\alpha} (P_m - \alpha P_p)$$

et de vérifier l'hypothèse 3b. L'effet polaire de résonance s'obtient par différence :

$$\sigma_R^O = \sigma_p^O - \sigma_I$$

Si on lève les hypothèses 2, 4b et 5 qui permettent à partir des équations globales

$$P_p - P^O = \rho \sigma_p^O \quad \text{et} \quad P_m - P^O = \rho \sigma_m^O$$

d'aboutir aux séparations

$$P_p - P^O = \rho_I (\sigma_I + \sigma_R^O) \quad \text{et} \quad P_m - P^O = \rho_I (\sigma_I + \alpha \sigma_R^O)$$

on obtient l'équation générale de Taft-Ehrenson (8, 10, 11)

$$P - P^O = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R^O$$

qui utilise deux paramètres de substituant, σ_I et σ_R^O , et deux constantes, ρ_I et ρ_R , dans lesquelles la dépendance positionnelle du substituant est placée.

Taft et Ehrenson (10, 11) pensent que $\rho_I \sigma_I$ mesure la somme des effets de champ et inductif π , qui sont fort probablement proportionnels entre eux et

qui de toutes façons sont inséparables. L'hypothèse $I_m = I_p$ se justifie alors, puisqu'en méta la supériorité de l'effet de champ est compensée par l'infériorité de l'effet inductif π , et inversement en para. Le terme $\rho_R \sigma_R^O$ englobe donc un véritable effet de délocalisation électronique entre le substituant et le nuage π du noyau, l'effet mésomère, aussi bien pour les substituants $-M$ (NO_2 , CN , COX) que pour les substituants $+M$ (halogènes, OR , NR_2).

Selon ces auteurs, la validité des paramètres σ_I et σ_R^O pour mesurer les effets de champ et inductif π d'une part, mésomère d'autre part, est démontrée par les arguments suivants :

1. Une inhibition stérique totale de résonance des substituants NO_2 , OCH_3 et $N(CH_3)_2$ réduit leur valeur σ au paramètre σ_I (50, 51).
2. En RMN, les déplacements chimiques δ_m du F^{19} dans les fluorobenzènes méta-substitués sont reliés linéairement à σ_I . Par contre la différence $\delta_{para} - \delta_{méta}$ dépend uniquement de σ_R^O (3, 39). D'après Taft les valeurs σ_I et σ_R^O déduites d'études de réactivité chimique correspondent donc aux effets électro- niques réellement présents dans la molécule isolée (11).
3. σ_R^O est proportionnel à la quantité $\sum \Delta q \pi$, variation de la charge π du noyau due au substituant, sommée sur les six atomes de carbone du cycle et calculée par la méthode CNDO dans les dérivés benzéniques C_6H_5X ($X = N(CH_3)_2$, OH , F , CH_3 , CN , NO_2 et CHO). Cette relation entre la charge π totale échangée entre le noyau et le substituant et σ_R^O , indiquerait que ce paramètre mesure uniquement l'effet mésomère, et non l'effet inductif π (52).
4. σ_R^O mesure bien une interaction du substituant avec les électrons π du noyau puisqu'il est relié à l'intensité d'absorption intégrée des vibrations ν_{16a} et ν_{16b} du cycle benzénique (53).

$$A (\nu_{16a} + \nu_{16b}) = 17\,600 (\sigma_R^O)^2 + 100$$

Les valeurs σ_R^O de 110 substituants calculées à partir de cette équation sont en bon accord avec celles déduites des études de réactivité. Du fait de la proximité d'une bande de combinaison le pourcentage d'erreur pour $\sigma_R^O = 0,05$ peut atteindre 56 %, mais il tombe à 3 % pour $\sigma_R^O = 0,2$. Selon

Katritzky, les effets inductifs auraient une influence négligeable sur A. Il trouve en effet $A \approx O$ pour des substituants à fort pouvoir inductif, tels que CCl_3 , CBr_3 ou $C(OCH_3)_3$. En particulier σ_R^O ne renfermerait aucune contribution de l'effet $I\pi$ et les valeurs σ_R^O différentes de zéro, calculées pour ND_3^+ (-0,183), $^+N(CH_3)_3$ (-0,149), CF_3 (+0,111) et CH_3 (-0,099), correspondraient à un véritable effet mésomère ! Le signe de σ_R^O se déduit de l'équation suivante appliquée aux benzènes para-disubstitués :

$$A(\nu_{16a} + \nu_{16b}) = 11\,800 (\sigma_R^O - \sigma_R^{O'})^2 + 170$$

5. σ_I et σ_R^O mesurent des mécanismes électroniques totalement différents, puisque, en général, il n'existe aucune relation entre eux. Seuls les substituants $N(CH_3)_2$, NH_2 , $NHNH_2$, OH , OCH_3 et F obéissent à l'équation linéaire (3)

$$\sigma_R^O = 0,40 \sigma_I - 0,54$$

Ils possèdent en effet les points communs suivants : leur premier atome appartient à la première ligne de la classification périodique ; ils ont un doublet libre $2p\pi$ susceptible d'effet mésomère $+M$ avec le noyau ; les autres atomes du groupe agissent sur le premier uniquement par leur effet inductif (ce qui expliquerait pourquoi les substituants OC_6H_5 , $OCOCH_3$, $NHCOCH_3$ sont exclus de la corrélation). Selon Taft, les effets inductif et mésomère de cette classe de substituants dépendent tous les deux de la charge nucléaire effective du premier atome. Les substituants Cl , Br , I , SCH_3 , $P(CH_3)_2$, $Si(CH_3)_3$ remplissent les conditions de linéarité entre σ_I et σ_R^O , sans toutefois satisfaire à cette dernière, car ils agiraient par un mécanisme supplémentaire d'acceptation des électrons π du noyau dans leurs orbitales d vacantes de basse énergie (effet $-M$) (54). Toutefois le potentiel d'ionisation des benzènes monosubstitués C_6H_5X varie linéairement en fonction de σ_I pour tous les substituants donneurs possédant un doublet libre : NH_2 , SH , OCH_3 , OH , I , Br , Cl et F . Puisqu'en fait ce sont à la fois les effets inductif et mésomère qui affectent l'ionisation, il existe pour ce phénomène, une relation linéaire entre σ_I et σ_R^O et donc un effet mésomère $-M$ nul, ce que Taft explique par la demande électronique exceptionnellement forte du phénomène d'ionisation (55).

Nous pensons pourtant que la séparation de Taft est litigieuse sur deux points primordiaux et que (i) parmi les substituants " $-M$ ", seul COX possède

un véritable effet mésomère, tandis que CCl_3 , CF_3 , $\text{C} \equiv \text{H}$, $\text{C} \equiv \text{N}$ et NO_2 n'agissent que par effet $I\pi$ coulombien ; la valeur σ_R^0 de ces groupes n'a donc pas de signification et doit être incluse dans σ_I ; (ii) les valeurs σ_R^0 des substituants porteurs de doublets libres (halogènes, OR, NR_2) ou à pseudo-orbitale π (CH_3 , NH_3^+) mesurent non seulement l'effet mésomère mais également l'effet $I\pi$ de répulsion à courte portée. En effet, reprenons l'hypothèse 3b de Taft. Si nous portons $\log (K/K^0)$ des acides bicyclo $[2.2.2]$ octa-noïques en fonction de $\log (K/K^0)$ des acides benzoïques méta ou para-substitués (fig.5), nous constatons :

a) Que les groupes H, CF_3 , CN et NO_2 agissent de façon proportionnelle (*) dans les deux séries de composés. Puisqu'il n'existe ni effet M ni effet $I\pi$ dans les composés saturés :

- soit l'effet -M de CF_3 , CN et NO_2 est nul dans les acides benzoïques et leur effet $I\pi$ d'origine coulombienne est proportionnel à leur effet F. Cette dernière déduction est d'ailleurs conforme aux idées d'Ehrenson (9)

- soit l'effet -M est proportionnel aux effets F et $I\pi$, ce qui paraît improbable car les structures électroniques de CF_3 , CN et NO_2 sont très dissemblables

- soit l'effet -M est identique dans l'acide et dans l'anion et donc n'apparaît pas dans $\log K$, mais nous verrons plus loin que le même phénomène s'observe en infrarouge sur la molécule isolée $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

b) Que les points COOC_2H_5 et COOH se situent très légèrement à droite et les points OCH_3 , OH, Cl, Br, CH_3 , C_2H_5 et $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ s'écartent beaucoup plus à gauche de la droite tracée avec H, CF_3 , CN et NO_2 , déviations toujours plus grandes en para, ce qui traduit un faible effet -M d'une part et un effet +M et (ou) un effet $+I\pi$ non coulombien d'autre part.

c) La pente de la droite ne justifie pas l'égalité $\sigma_I = \sigma'$ mais prédit $\sigma_I \approx 1,25 \sigma'$.

(*) Une déviation supérieure aux incertitudes expérimentales s'observe pour CF_3 . Mais elle ne se retrouve pas avec les acides du bicyclo $[2.2.2]$ octène-2 (fig.6)

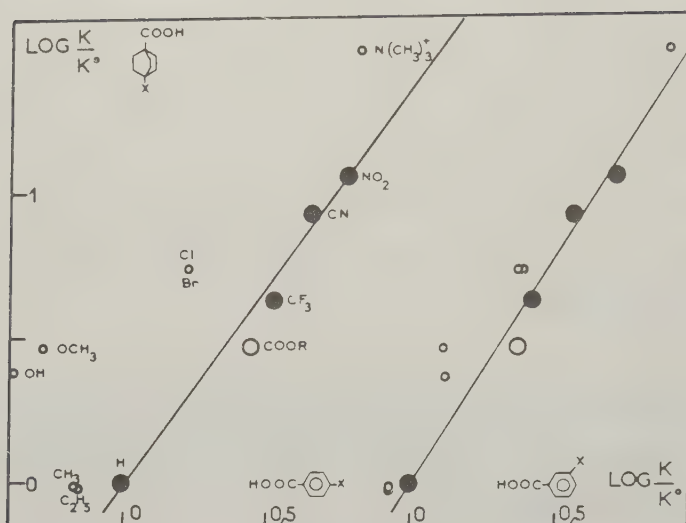


Fig. 5

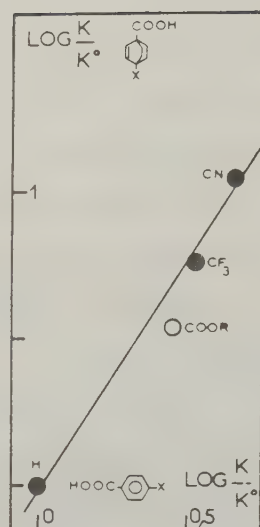


Fig. 6

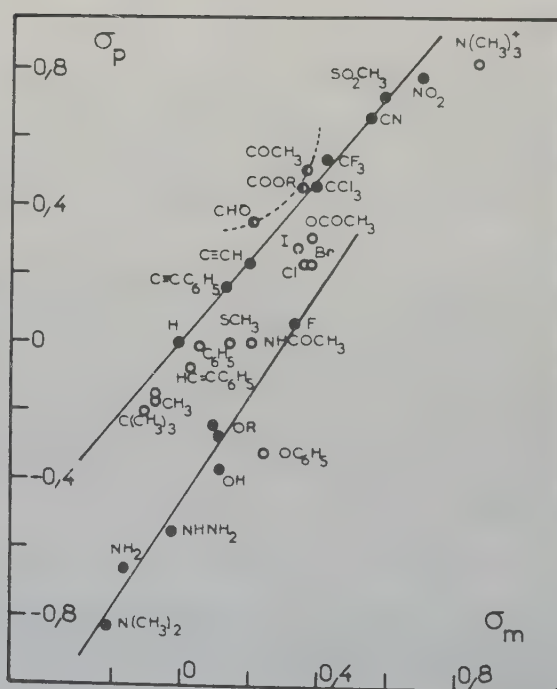


Fig. 7

De la même façon, si l'on porte σ_p en fonction de σ_m (fig.7) on vérifie ces hypothèses pour un plus grand nombre de points :

a) Les points H, $C \equiv CC_6H_5$, $C \equiv CH$, CCl_3 , CF_3 , CN, NO_2 sont alignés. Ils agissent par effets F et $I\pi$ coulombien mutuellement proportionnels.

b) Les points COX s'écartent à gauche de cet alignement et ce dans l'ordre $CHO > COCH_3 > COOR$, c'est-à-dire d'autant plus que leur effet -M est plus fort. En effet, Guihéneuf (56) a montré que l'interaction d'un groupe carbonyle avec le noyau benzénique était d'autant plus grande que l'effet $+I\pi$ de répulsion de X était plus faible.

c) Tous les autres substituants s'écartent à droite, à cause de leurs effets +M et $+I\pi$ de répulsion sur les électrons π . On distingue en particulier :

- les substituants $N(CH_3)_2$, NH_2 , OH, OCH_3 , OC_2H_5 et F qui déterminent une droite unique traduisant probablement une proportionnalité entre leurs effets -F, $+I\pi$ et +M

- les substituants OC_6H_5 , $OCOCH_3$ et $NHCOCH_3$, et les substituants SCH_3 , Cl, Br et I qui s'écartent de la droite précédente du fait que leurs doublets sur l'oxygène ou l'azote sont sollicités par un deuxième système π d'une part ou qu'ils possèdent un effet supplémentaire -M d'autre part

- les substituants C_6H_5 et $HC=CH-C_6H_5$ qui à la différence de $C \equiv CH$ et $C \equiv C-C_6H_5$ agissent par effet mésomère, ce qui correspond à la plus grande polarisabilité d'une liaison double par rapport à une triple

- les substituants alkyles et $N(CH_3)_3^+$ dont l'effet $+I\pi$ de répulsion doit mieux expliquer leur comportement que la notion controversée d'hyperconjugaison.

Il nous faut maintenant proposer une alternative d'explication aux arguments de Taft :

Argument 1. Puisque l'effet stérique oblige les atomes d'oxygène et d'azote des groupes $N(CH_3)_2$ et OCH_3 à se situer très en dehors du plan du noyau benzénique, la réduction des valeurs σ peut aussi bien provenir de la diminution de l'effet $I\pi$ de répulsion que de celle de l'effet mésomère.

Argument 2. Dewar affirme (6, 7) que les corrélations de Taft sont fortuites puisqu'elles ne s'appliquent plus aux fluoro-4 biphényles méta-substitués, et que les effets de substituant sur les déplacements chimiques du fluor dans les dérivés aromatiques sont qualitativement différents de leur action sur les propriétés chimiques ou physiques d'autres groupes fonctionnels. Dans le premier cas, c'est le champ vectoriel dans la direction de la liaison C-F, principalement commandé en ce qui concerne la partie due à la polarisation des électrons π du noyau par la charge sur le carbone portant le fluor, qui est surtout responsable du déplacement chimique, en polarisant les électrons σ de la liaison C-F. Dans le deuxième cas, la réactivité varie en fonction du champ scalaire au centre de réaction, et cette fois le champ mésomérique secondaire, dû aux charges π sur les carbones en ortho du fluor, n'est plus négligeable.

Argument 3. Il nous est impossible de porter un jugement de valeur sur les calculs de Taft attribuant un faible effet mésomère à CN et NO₂. Les calculs de Peters (57) aboutissent eux à un effet -M nul pour NO₂, ce que confirme la détermination de la longueur de la liaison C-N du nitrobenzène par Trotters (58). Par contre, les calculs de Nagakura (59) et de Peacock (60) confirment ceux de Taft. Selon Nagakura, le spectre ultraviolet du nitrobenzène ne peut s'expliquer que par un certain pourcentage de délocalisation dans l'état fondamental (4,8%). Toutefois la théorie du transfert de charge intramoléculaire de Nagakura n'est pas confirmée par les calculs de Jaffé et Del Bene (61); en particulier dans le benzonitrile il y aurait un transfert de charge étonnamment petit à l'état excité entre le substituant et le noyau. Enfin les calculs de Bloor (62) traduisent un léger effet -M de CF₃, conformément à la notion d'hyperconjugaison du CF₃ introduite par Roberts (63) et contrairement à la théorie de Sheppard (64) d'une donation d'électrons π aux positions méta du noyau par les groupes perfluoroalkyles. Pourtant Dewar (65), Stock (18) et Streitwieser (66) concluent à un effet de champ prédominant et à un effet -M nul du groupe CF₃.

Argument 4. Les valeurs non nulles de σ_R^O trouvées par Katritzky (53) pour NO₂, CN, C $\equiv$ CH ... mesurent l'effet -I π de ces substituants. En effet, puisque Katritzky admet que l'effet +I π de répulsion dû aux doublets libres peut contribuer à A (ν_{16}), pourquoi n'accepte-t-il pas la contribution de l'effet -I π coulombien ? Son principal argument est que A pour les substituants

CCl_3 et CBr_3 diffère peu de zéro. Mais cela peut simplement signifier que l'effet $-\text{I}\pi$ de CCl_3 et CBr_3 est faible, puisqu'aussi bien les valeurs $\sigma_{\text{R}}^{\text{O}}$ comprises entre 0 et 0,05 ne sont pas significatives. Quant à CF_3 , il agirait par effet $-\text{I}\pi$ plus prononcé cette fois car son électronégativité est plus grande. Ceci constitue la seule explication plausible du signe positif de la valeur $\sigma_{\text{R}}^{\text{O}}$ de CF_3 si on admet que l'hyperconjugaison du CF_3 n'existe pas. L'effet inductif π fournit également l'explication la plus satisfaisante des valeurs A trouvées pour ND_3^+ et $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Enfin l'anomalie observée pour les nitrobenzènes para-substitués par un groupement X attracteur d'électrons π (53), s'explique au mieux si NO_2 agit sur A par son effet $-\text{I}\pi$ car la présence d'un deuxième substituant $-\text{I}\pi$ peut augmenter l'effet $-\text{I}\pi$ du NO_2 tandis qu'elle doit diminuer l'effet $-\text{M}$.

Argument 5. On observe également une relation entre σ_{I} et $\sigma_{\text{R}}^{\text{O}}$ pour NO_2 , CN et CF_3 , mais non pour COX . De même l'influence de substituants attracteurs d'électrons π sur le potentiel d'ionisation d'hydrocarbures benzéniques $\text{C}_6\text{H}_5\text{X}^*$ est décrite au mieux par σ_{I} seul, lorsque $\text{X} = \text{NO}_2$, CN et CF_3 mais non lorsque $\text{X} = \text{COX}$. On ne peut donc rattacher $\sigma_{\text{R}}^{\text{O}}$ avec certitude à l'effet $-\text{M}$ que dans ce dernier cas.

2° — Les facteurs σ_{I}' et σ_{R}' d'Exner

La relation existant entre σ_{m} et σ_{p} , dont nous venons de parler, a été observée pour la première fois par Exner (41, 68, 69). Cet auteur a de plus montré qu'elle était commune à la plupart des phénomènes cinétiques et thermodynamiques obéissant à l'équation de Hammett, le coefficient de proportionnalité ayant une valeur moyenne de 1,14. Ceci amène Exner à reconsidérer la séparation de Taft sous la forme

$$\sigma_{\text{p}} = 1,14 \sigma_{\text{I}}' + \sigma_{\text{R}}' \quad \sigma_{\text{m}} = \sigma_{\text{I}}' + \alpha \sigma_{\text{R}}'$$

Pour les substituants attracteurs d'électrons π , $\sigma_{\text{m}} = \sigma_{\text{I}}'$ et $\sigma_{\text{p}} = 1,14 \sigma_{\text{I}}'$ puisque $\sigma_{\text{R}}' = 0$. Le facteur σ_{I}' d'Exner vaut 1,10 fois le facteur σ_{I} de Taft, valeur obtenue à partir de la pente de la droite σ_{m} ou $\sigma_{\text{p}}/1,14 = f(\sigma_{\text{I}})$ tracée avec les substituants pour lesquels $\sigma_{\text{R}}' = 0$. Pour les substituants $+\text{M}$, σ_{R}' s'obtient

(*) Les valeurs de potentiels d'ionisation sont celles obtenues à partir de la mise au point de Streitwieser (67).

à partir des différences $\sigma_p - 1,14 \sigma_I^+$ et $(\sigma_m - \sigma_I^+)/\alpha$. Exner trouve en accord avec Taft une valeur $\alpha = 0,33$, pente de la droite $\sigma_m - \sigma_I^+ = f(\sigma_p - 1,14 \sigma_I^+)$. Il remarque avec justesse que l'échelle des facteurs σ_R^+ n'est pas absolue, mais permet de mesurer relativement les uns aux autres les pouvoirs donneurs d'électrons par effet +M, puisqu'on aurait aussi bien pu définir une échelle $\sigma_R^{+'}$ ou σ_R^{+0} . Exner pense que les substituants NO_2 , CN ... peuvent agir par effets "électromères" si le groupe fonctionnel est +M, et, pour mesurer ce pouvoir "électromère", il calcule un paramètre $\sigma_R^{+'-}$ par les relations :

$$(\sigma_R^+)^- = \sigma_p^- - 1,14 \sigma_I^+ \quad \text{ou} \quad (\sigma_R^+)^- = \sigma_p^- - 1,14 \sigma_m^-$$

L'échelle $(\sigma_R^+)^-$ est évidemment très suspecte, puisque basée sur le facteur σ^- . Quant aux échelles σ_I^+ et σ_R^+ , elles confirment les réserves que nous venons de formuler sur la théorie de Taft puisqu'elles accordent une valeur σ_R^+ nulle à NO_2 , CN , CF_3 et qu'elles satisfont à la relation $\sigma_I^+ \simeq 1,25 \sigma^+$.

3° - Les facteurs F et M de Dewar

La théorie électronique de Dewar (16) indique que les constantes σ sont la somme d'un effet de champ proportionnel à $1/r$ et d'un effet sur les électrons π (l'effet $I\pi$ coulombien plus l'effet mésomère) proportionnel soit à π_{ij} , polarisabilité atomique mutuelle des atomes numérotés i et j (i et j positions du substituant et du groupe fonctionnel) soit à q_{ij} , charge π produite par effet mésomère du substituant de référence CH_2^- :

$$\sigma_{ij} = F/r_{ij} + M q_{ij} \quad \text{ou} \quad \sigma_{ij} = F'/r_{ij} - M' \pi_{ij}$$

Les constantes F , F' , M et M' caractérisent le substituant et se calculent à partir de σ_m et σ_p connaissant les valeurs de r_{13} , r_{14} , q_{13} , q_{14} , π_{13} et π_{14} dans le benzène :

$$\begin{aligned} \sigma_m &= F/\sqrt{3} & \sigma_m &= F'/\sqrt{3} - 0,009 M' \\ \sigma_p &= F/2 + M/7 & \sigma_p &= F'/2 + 0,102 M' \end{aligned}$$

Bancroft et Howe (70) ont également déduit des valeurs F^+ et M^+ à partir de σ_m^+ et σ_p^+ assez satisfaisantes puisque leurs constantes F^+ diffèrent peu de F .

En principe les signes de F et de F' ou de M et de M' doivent être identiques. On obtient toutefois pour les substituants C_6H_5 et $NHCOCH_3$ des signes différents pour F et F'. D'autres anomalies sont observées : les signes de F et de F' pour NH_2 sont négatifs et les substituants SCH_3 et SH ont des valeurs F et F' supérieures à celles de OCH_3 et OH . Ceci n'est pas étonnant car les facteurs F et M souffrent de trop importantes hypothèses simplificatrices, en particulier : la variation avec la distance de l'effet de champ en $1/r$, la réunion des effets mésomère et $I\pi$ coulombien en un seul facteur, l'ignorance de l'effet $I\pi$ dû aux doublets libres.

4° - Les facteurs σ' et $\Delta\sigma^+$ de Yukawa et Tsuno

Yukawa et Tsuno (43) supposent que les effets inductifs sont proportionnels dans les noyaux benzénique et bicyclo $[2.2.2]$ octanoïque (tout comme Taft et Exner) et que les divers effets sur les électrons π peuvent se regrouper en un paramètre unique $\Delta\sigma^+$, dont la différence $\sigma_p^+ - \sigma_p^o$ constituerait la meilleure mesure. Yukawa et Tsuno supposent ainsi implicitement que les effets inductifs sont égaux dans les paramètres σ_p^+ et σ_p^o . L'effet global du substituant mesuré par σ consiste alors en une combinaison linéaire des paramètres σ' et $\Delta\sigma^+$:

$$\sigma = C_I \sigma' + C_R \Delta\sigma^+$$

L'application de cette équation aux facteurs σ de Hammett, σ_y^o de Yukawa et σ^+ de Brown fournit les séparations suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_p &= 0,743 \sigma' + 0,685 \Delta\sigma^+ & \sigma_m &= 0,872 \sigma' + 0,211 \Delta\sigma^+ \\ \sigma_p^+ &= 0,741 \sigma' + 1,413 \Delta\sigma^+ & \sigma_m^+ &= 0,868 \sigma' + 0,288 \Delta\sigma^+ \\ \sigma_y^o &= 0,747 \sigma' + 0,413 \Delta\sigma^+ \end{aligned}$$

Comparons $\Delta\sigma^+$ aux paramètres $\sigma_R' \approx \sigma_p - 1,25 \sigma'$ et $\sigma_R^o \approx \sigma_p^o - \sigma'$:

$$\begin{aligned} \sigma_R' &= 0,685 \Delta\sigma^+ - 0,507 \sigma' \\ \sigma_R^o &= 0,413 \Delta\sigma^+ - 0,253 \sigma' \end{aligned}$$

$\Delta\sigma^+$ mesure donc une certaine proportion d'effets de champ et inductif π coulombien et il n'est pas étonnant de ne trouver de proportionnalité entre σ_R^o et $\Delta\sigma^+$

que pour les substituants dont les valeurs $\sigma' = \sigma_I$ sont proportionnelles à σ_R^0 (fig.8). La séparation de Yukawa semble donc incorrecte.

Certaines analogies troublantes méritent cependant d'être soulignées. La première est la concordance existant entre la valeur C_I para $\approx 0,74$ et le facteur de proportionnalité $0,76$ entre σ'' et σ' . La deuxième est la correspondance entre les résultats de Yukawa et ceux de Dewar. Chacun prétend en effet séparer d'une part l'effet de champ, d'autre part les effets $I\pi$ coulombien et mésomère et effectivement on trouve bien une variation de l'effet de champ avec la distance exprimée par C_I para / C_I méta $= 0,743 / 0,872 = 0,85$ très proche de la valeur $\frac{1}{2\sqrt{3}} = 0,87$ proposée théoriquement par Dewar et une proportionnalité entre M et $\Delta\sigma^+$ (fig.9). Ces analogies pourraient bien être fortuites puisque, si la théorie de Dewar reste cohérente en ce qui concerne les substituants NO_2 , CN ou CF_3 en attribuant leurs valeurs M à un effet $I\pi$ coulombien, la théorie de Yukawa ne peut s'appliquer à ces substituants, pour lesquels $\Delta\sigma^+ \approx 0$, qu'en les traitant distinctement à l'aide d'un paramètre π égal à $\Delta\sigma^- = \sigma_p^- - \sigma_p^0$. Par ailleurs Ehrenson affirme que les effets de champ et $I\pi$ coulombien sont inséparables, puisque proportionnels (9).

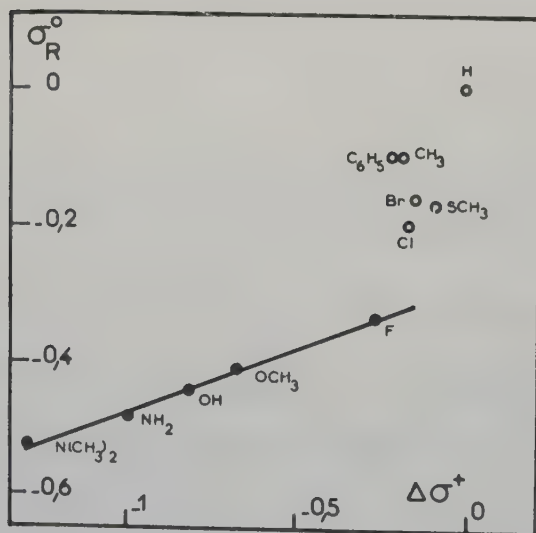


Fig. 8

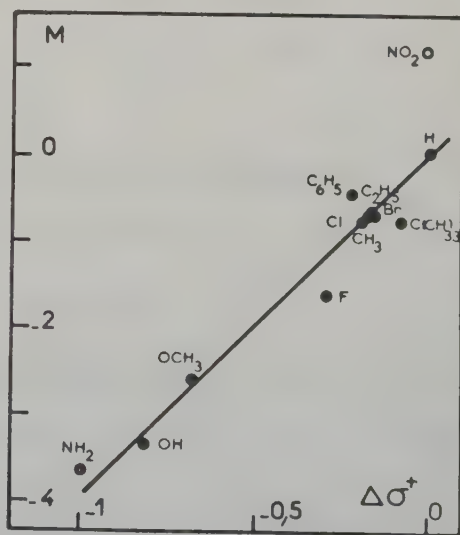


Fig. 9

5° - Les facteurs $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$ de Swain

Swain (71) suppose que tout facteur σ peut toujours s'exprimer comme une combinaison linéaire de deux échelles de base, $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$, qui mesurent respectivement l'effet de champ et les effets de résonance des substituants :

$$\sigma = f\mathcal{F} + r\mathcal{R} \quad [1]$$

où f et r , constantes indépendantes du substituant, expriment la sensibilité aux effets de champ et de résonance. S'il est justifié d'exprimer σ en fonction de deux constantes $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$ indépendantes, toute constante de substituant σ_1 pour un substituant donné doit être une combinaison linéaire de deux autres constantes σ_2 et σ_3 du même substituant :

$$\sigma_1 = a \sigma_2 + b \sigma_3$$

Pour vérifier cette équation et implicitement l'équation [1], il est judicieux de choisir deux échelles de base fixes $\sigma_2 = \sigma_m$ et $\sigma_3 = \sigma_p$, les facteurs de Hammett étant disponibles en plus grand nombre avec la meilleure précision. Les différentes échelles σ ont ainsi été étudiées statistiquement grâce à la relation $\sigma = a \sigma_m + b \sigma_p + i$ (la constante i est ajoutée pour éviter de donner au substituant H un poids infini). L'analyse de 43 échelles aboutit par exemple aux résultats suivants (r , coefficient de corrélation, n , nombre de points) :

$$\begin{array}{lll} \sigma' = 2,26 \sigma_m - 0,62 \sigma_p - 0,01 & r = 0,990 & n = 14 \\ \sigma_p^+ = -0,84 \sigma_m + 1,81 \sigma_p - 0,07 & r = 0,939 & n = 23 \end{array}$$

L'équation [1] étant ainsi en partie justifiée, le calcul de $\mathcal{F}$ s'effectue à partir de l'échelle σ' qui ne mesure que des effets de champ. L'équation $\sigma' = f\mathcal{F} = 2,26 \sigma_m - 0,62 \sigma_p$ permet de calculer $\mathcal{F}$, si l'on pose par convention $f = 1$, pour 28 substituants dont on ne connaît pas les valeurs σ' . Pour évaluer $\mathcal{R}$, Swain suppose $\mathcal{R} = 0$ pour le substituant $p - N(CH_3)_3^+$ dans l'échelle σ_p . On détermine alors f pour cette échelle à partir de la seule valeur $\mathcal{F}$ du substituant $N(CH_3)_3^+$:

$$\sigma_p \left[N(CH_3)_3^+ \right] = 1,46 f = +0,82 \quad f = 0,56$$

Après avoir posé par convention $r = 1$ pour l'échelle σ_p , on obtient les valeurs $\mathcal{R}$ de tous les substituants dont on connaît $\mathcal{F}$ et σ_p à partir de l'équation :

$$\mathcal{R} = \sigma_p - 0,56 \mathcal{F}$$

Le mode de définition de $\mathcal{F}$ est probablement correct mais imprécis. Ainsi l'ordre trouvé pour le pouvoir attracteur d'électrons des halogènes : $Br > F > Cl > I$ est contraire à celui habituellement admis et constitue un

exemple frappant des dangers d'une utilisation aveugle de procédés statistiques pour définir des paramètres de substituant. Quant au mode de définition de $\mathcal{R}$ il est basé sur une hypothèse fautive. En effet, l'étude infrarouge (53) de l'interaction du substituant $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ avec le noyau benzénique, indique que le nuage π de ce dernier est polarisé. De plus l'étude cinétique de la nitration d'ions anilinium (72) précise que la position para est activée. Enfin, la corrélation de la figure 5 montre que l'effet du substituant $\text{p-N}(\text{CH}_3)_3^+$ sur le pK_a de l'acide benzoïque correspondant n'est pas composé uniquement d'un effet de champ plus d'un effet inductif π coulombien proportionnel mais également d'un effet $\text{I}\pi$ de répulsion ou (et) d'un effet d'hyperconjugaison, analogues à ceux du groupe $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ dont $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ est isoélectronique. Dans la figure 5, l'hypothèse fautive $\mathcal{R} \text{N}(\text{CH}_3)_3^+ = 0$ revient à choisir la droite passant par H et $\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ comme référence, c'est-à-dire, à attribuer des effets non coulombiens, attracteurs d'électrons π , à CF_3 , CN et NO_2 et à diminuer arbitrairement le pouvoir mésomère et inductif π de répulsion des groupes tels que OH, OCH_3 , Cl, Br ... Cette fois encore les effets inductifs π non coulombiens constituent donc la pierre d'achoppement de la séparation.

6° - Les facteurs de Thirot

Thirot (73) traduit l'action d'un substituant par une constante σ telle que

$$\sigma = \sigma^{\text{H}} - r \Delta\sigma_1 - s \Delta\sigma_2$$

La constante σ^{H} est essentiellement la constante de Taft σ^* , avec un changement d'origine (H au lieu de CH_3 : $\sigma^{\text{H}} = \sigma^* - 0,5$) et des modifications mineures. Si l'on porte une propriété physico-chimique quelconque en fonction de σ^{H} , tant que l'on n'entre pas dans le domaine du paramètre σ^+ on observe deux droites de pentes différentes, l'une pour les substituants méta, l'autre pour les substituants para. De plus les points représentatifs des substituants porteurs de doublet libre sur l'atome lié au noyau dévient de la droite, surtout pour les substituants para. Thirot attribue ces déviations à une certaine action des substituants sur les électrons π qu'il dénomme "conjugaison du premier genre" et qu'il mesure par $\Delta\sigma_1$. Les substituants tels que NO_2 ou CN ont une valeur $\Delta\sigma_1$ nulle et Thirot pense que l'hypothèse d'un effet électromère entre les groupes O^- et NO_2 dans l'anion $\text{p-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}^-$ est inutile et que les écarts observés lorsqu'on relie les pK_a des phénols au facteur de Hammett résultent simplement de la dif-

férence entre les rapports ρ_p/ρ_m pour la dissociation ionique des phénols et des acides benzoïques. Le mode de définition des $\Delta\sigma_1$ suppose que l'on prenne comme susceptibilité à la "conjugaison du premier genre" $r_p = 1$ dans le cas d'une para-substitution sur le noyau benzénique. On constate alors que les données méta s'interprètent si $r_m = 0,3$.

Cependant pour les phénomènes obéissant soit à l'équation de Brown soit à celle de Yukawa et Tsuno (c'est-à-dire dans le domaine du paramètre σ^+), les constantes σ^H et $\Delta\sigma_1$ ne suffisent plus. Beaucoup de substituants possédant une valeur $\Delta\sigma_1$ non nulle dévient et cette déviation n'est plus proportionnelle à $\Delta\sigma_1$, d'où la nécessité de tenir compte d'une "conjugaison du deuxième genre" caractérisée par une constante $\Delta\sigma_2$ et par un second coefficient de conjugaison, s , choisi tel que $s_p = 1$ pour les réactions obéissant au paramètre σ^+ . On constate alors que s_m est toujours nul et que la participation de la "conjugaison du deuxième genre" entraîne une exaltation de la "conjugaison du premier genre" : r_p devient égal à 1,3 et r_m à 0,4 lorsque $s_p = 1$. Pour la dissociation ionique des acides benzoïques, Thiot détermine graphiquement un coefficient s_p égal à 0,2. En résumé, les constantes σ_m , σ_p , σ_m^+ ou σ_p^+ s'expriment en fonction de σ^H , $\Delta\sigma_1$ et $\Delta\sigma_2$ par les formules :

$$\begin{aligned}\sigma_m &= \sigma^H - 0,3 \Delta\sigma_1 & \sigma_p &= \sigma^H - \Delta\sigma_1 - 0,2 \Delta\sigma_2 \\ \sigma_m^+ &= \sigma^H - 0,4 \Delta\sigma_1 & \sigma_p^+ &= \sigma^H - 1,3 \Delta\sigma_1 - \Delta\sigma_2\end{aligned}$$

Quant aux constantes σ_p^- , elles ne constituent pour Thiot qu'un artifice dissimulant le fait que le rapport ρ_p/ρ_m peut devenir très supérieur à 1 dans certains cas.

L'action d'un substituant porteur d'une charge électrostatique ne peut plus être décrite par σ^H , $\Delta\sigma_1$ et $\Delta\sigma_2$ mais par σ^H et une nouvelle constante E satisfaisant à la relation :

$$P - P_o = \rho \sigma^H + k \frac{E}{d}$$

où d est la distance séparant le substituant du groupe fonctionnel et k une constante dépendant du phénomène étudié et du solvant. Elle est posée par définition égale à 1 pour la dissociation ionique des phénols dans l'eau, ce qui permet de définir les constantes σ^H et E de divers substituants porteurs de charge en résolvant les équations :

$$\log (K_m/K^0) = \rho_m \sigma^H + E/d_m$$

$$\log (K_p/K^0) = \rho_p \sigma^H + E/d_p$$

Enfin, les substituants p-COX se comportent d'une façon particulière lorsque le groupe fonctionnel possède une valeur $\Delta\sigma_2$ non nulle. Leur déviation Δ de la droite $\rho_p \sigma^H$ obéit à l'équation

$$\Delta = -q s_{\text{cox}} \sigma_{\text{cox}}^H$$

s et σ^H caractérisent le substituant, tandis que q est fonction d'un facteur de transmission τ et des constantes $\Delta\sigma_2$ du groupe fonctionnel dans son état initial Y_1 et dans son état final ou de transition Y_2 :

$$q = \tau (\Delta\sigma_2, Y_1 - \Delta\sigma_2, Y_2)$$

Finalement sous sa forme la plus générale l'équation de Thirost s'écrit

$$P - P_0 = \rho (\sigma^H - r\Delta\sigma_1 - s\Delta\sigma_2) - q s_{\text{cox}} \sigma_{\text{cox}}^H + k \frac{E}{d}$$

Cet examen des modes de définition de $\Delta\sigma_1$ et $\Delta\sigma_2$ et d'utilisation de σ^H ainsi que la comparaison des résultats obtenus avec ceux d'Exner et de Taft permettent de supposer :

- Que σ^H mesure les effets de champ et inductif π coulombien mutuellement proportionnels.
- Que $\Delta\sigma_1$ mesure les effets inductif π non coulombien et mésomère, avec probablement une primauté de l'effet $I\pi$, puisque $\Delta\sigma_1$ est principalement déterminé à partir des phénols.
- Que $\Delta\sigma_2$ mesure l'effet inductoélectromère prenant naissance du fait de la présence d'un groupe fonctionnel attracteur d'électrons π .
- Que $s_{\text{cox}} \sigma_{\text{cox}}^H$ mesure l'effet mésomère - M des substituants COX.

De nombreuses anomalies sont malheureusement à relever à l'encontre des facteurs de Thirost :

- Aucune explication électronique des facteurs σ^H et E des substituants porteurs de charge n'est possible.

b) La valeur $\Delta\sigma_1 = +0,45$ de CF_3 indicative d'un effet inductif π de répulsion est peu vraisemblable si on la compare à la valeur $\Delta\sigma_1 = +0,1$ de CH_3 .

c) Les valeurs σ^H négatives de NH_2 , NHR et NR_2 indicatives d'un effet de champ et inductif π coulombien donneur d'électrons, et les valeurs σ^H de SH et SR supérieures à celles de OH et OCH_3 sont contraires à toutes les échelles d'électronégativité (74).

Les valeurs numériques de tous les paramètres que nous utiliserons par la suite sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV - Les échelles globales

	σ_m	σ_p	σ_p^-	σ_m^+	σ_p^+	σ_m^n	σ_p^n	σ_m^o	σ_p^o	σ_y^o
CH ₃	-0,069	-0,170		-0,066	-0,311	-0,069	-0,129	-0,07	-0,15	-0,124
CH ₂ CH ₃	-0,07	-0,151		-0,064	-0,295	-0,072	-0,117			-0,131
CH(CH ₃) ₂		-0,151		-0,060	-0,280	-0,068	-0,098			-0,156
C(CH ₃) ₃	-0,10	-0,197		-0,059	-0,256	-0,067	-0,136			-0,174
C ₆ H ₅	0,06	-0,01		0,109	-0,179					0,039
CF ₃	0,43	0,54		0,520	0,612	0,467	0,532	0,42	0,54	
CN	0,56	0,660	1,000	0,562	0,659	0,613	0,674	0,62	0,66	
COCH ₃	0,376	0,502	0,874			0,376	0,502	0,34	0,47	
COOC ₂ H ₅	0,37	0,45	0,678	0,366	0,482			0,36	0,46	
COOH	0,37	0,45		0,322	0,421	0,348	0,406	0,36		
CHO			1,126							
Si(CH ₃) ₃	-0,04	-0,07		0,011	0,021		0,011			
NH ₂	-0,16	-0,66		-0,16	-1,3	-0,038	-0,172	-0,14	-0,38	-0,36
N(CH ₃) ₂	-0,211	-0,83			-1,7	-0,049	-0,127	-0,15	-0,47	-0,48
+N(CH ₃) ₃	0,88	0,82		0,359	0,408	0,855	0,800			
NHCOCH ₃	0,21	0,00			-0,6				+0,04	
NO ₂	0,710	0,778	1,270	0,674	0,790	0,710	0,778	0,70	0,83	
OCH ₃	0,115	-0,268		0,047	-0,778	0,076	-0,111	0,13	-0,15	-0,100
OC ₂ H ₅	0,1	-0,24								
OH	-0,121	-0,37			-0,92	0,095	-0,178		-0,17	-0,16
OC ₆ H ₅	0,252	-0,320			-0,5					0,076
F	0,337	0,062		0,352	-0,073	0,337	0,056	0,35	0,17	0,212
Cl	0,373	0,227		0,399	0,114	0,373	0,238	0,37	0,27	0,281
Br	0,391	0,232		0,405	0,150	0,391	0,265	0,38	0,29	0,30
I	0,352	0,276		0,359	0,135	0,352	0,299	0,35	0,27	
SC ₂ H ₃	0,15	0,00		0,158	-0,604	0,225	0,220	0,13	0,02	0,083
SH	0,25	0,15								
SO ₂ CH ₃	0,60	0,72	1,049			0,678	0,686	0,66		

Tableau IV bis — Les séparations de Taft, Dewar, Exner, Yukawa et Swain.

	σ_I	σ_R^0	F	M	F'	M'	σ_I'	σ_R'	$\sigma_R'^{-}$	σ'	$\Delta\sigma^+$	$\mathcal{F}$	$\mathcal{R}$
CH ₃	-0,05	-0,10	-0,12	-0,77	-0,14	-1,00	-0,08	-0,05		-0,05	-0,187	-0,052	-0,141
CH ₂ CH ₃			-0,12	-0,64	-0,13	-0,83				-0,06	-0,164	-0,065	-0,114
CH(CH ₃) ₂										-0,06	-0,124		
C(CH ₃) ₃			-0,17	-0,78	-0,19	-1,02				-0,08	-0,082	-0,104	-0,138
C ₆ H ₅	0,10	-0,10	0,10	-0,42	-0,11	-0,55	0,08	-0,06	0,02	0,10	-0,218	0,139	-0,088
CF ₃	0,41	0,13	0,74	1,12	0,77	1,46	0,46	0	0,17			0,631	0,186
CN	0,52	0,14	0,97	1,23	1,00	1,60	0,61	0	0,26			0,847	0,184
CO CH ₃	0,28	0,19	0,65	1,24	0,68	1,62	0,34	0,05	0,48			0,534	0,202
COOR	0,31	0,15	0,64	0,91	0,66	1,19	0,35	0,03	0,36			0,552	0,140
NH ₂	0,10	-0,48	-0,28	-3,64	-0,38	-4,75	0,11	-0,78		0,08	-1,00	0,037	-0,681
N(CH ₃) ₂	0,05	-0,52					0,11	-0,94		0,08	-1,30		
NHCO CH ₃	0,26	-0,22	0,36	-1,26	-0,33	-1,64	0,29	-0,31				0,470	-0,274
NO ₂	0,64	0,19	1,23	1,14	1,26	1,48	0,70	0	0,44			1,109	0,155
OCH ₃	0,26	-0,41	0,20	-2,58	0,13	-3,36	0,33	-0,64		0,25	-0,678	0,413	-0,500
OH	0,27	-0,44	0,21	-3,36	0,12	-4,38	0,31	-0,68		0,25	-0,82	0,487	-0,643
F	0,51	-0,34	0,58	-1,61	0,56	-2,10	0,56	-0,59		0,49	-0,285	0,708	-0,336
Cl	0,47	-0,20	0,65	-0,70	0,63	-0,91	0,51	-0,36		0,47	-0,167	0,690	-0,161
Br	0,45	-0,16	0,68	-0,77	0,66	-1,00	0,50	-0,34		0,45	-0,15	0,727	-0,176
I	0,39	-0,12	0,61	-0,84	0,59	-1,10	0,44	-0,31				0,672	-0,197
S CH ₃	0,19	-0,17	0,26	-0,91	0,24	-1,19	0,22	-0,24			-0,087	0,464	-0,111

Tableau IV Ter - Les facteurs de Thirost .

X	σ^H	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_2$	X	σ^H	$\Delta\sigma_1$	$\Delta\sigma_2$
H	0	0	0	C $\equiv$ C-X	0,8 + 0,45 σ^H_X	0	0
CCl ₃	2,2	0	0	trans-CH = CHX	0,5 ($\sigma^H_X - \Delta\sigma^H_X$)	0,2	0
C $\equiv$ CH	0,8	0	0	CH ₂ X	-0,4 + 0,5 σ^H_X	0,1	
CN	3,3	0	0	CH ₂ CH ₂ X	-0,5 + 0,25 σ^H_X	0,1	
N = NAr	2	0	0	p-C ₆ H ₄ X	0,6 + 0,3 ($\sigma^H_X - \Delta\sigma^H_X$)	0,55	
NO ₂	3,90	0	0	m-C ₆ H ₄ X	0,6 + 0,23 ($\sigma^H_X - 0,3\Delta\sigma^H_X$)	0,55	
SO ₂ R	3,45	0	0	OH	0,85	1,5	3,3
SO ₂ NH ₂	3,25	0	0	OR	0,9	1,7	2,4
SO ₂ Ar	3,5	0	0	Ar	1,65	1,55	
SO ₂ CF ₃	4,2	0	0	SH	1,1	1,1	1,7
SO ₃ R	3,6	0	0	SR	1	1	
CH Cl ₂	1,4						
CF ₃	2,85	0,45	0				
CH = CH ₂	0	0,2	0				
OCOR	1,65	1,35	0				E
OCF ₃	3	1,5	0				
SOR	3,1	0,7	0	NR ₃ +	0	7	5,8
SO Ar	2,9	0,5	0	NH ₃ +	0	-2,8	
SF ₅	3,1	0,35	0	CO ₂ -	1,8	-3,3	
F	2,6	2,2	0	PO ₃ H-	1,3	-1,5	
Cl	2,4	1,4	0		1,6		
Br	2,4	1,3	0				
I	2,1	1,1	0				
CH ₃	-0,4	0,1	1	COH	1,90	0,91	
n-R	-0,5	0,1	0,8	COR	1,8	0,595	
t-butyl	-0,8	0	0,4	CO Ar	1,9	0,57	
C ₆ H ₅	0,6	0,55	0,8	CO NH ₂	1,45	0,35	
NH ₂	-0,35	1,4	4,55	CO OH	1,9	0,33	
NHR	-0,5	1,4	4,7	CO OR	1,85	0,32	
NR ₂	-0,6	1,35	4,85				
NHCOR	1	0,8	1,55				
NHNH ₂	0,25	1,1	5,25				

DEUXIEME PARTIE

EFFETS DE SUBSTITUANT ET FREQUENCES
DE GROUPE.

CHAPITRE I

GENERALITES .

Du fait des effets électroniques décrits plus haut, il est évident que la présence de substituants sur un noyau benzénique portant un groupe fonctionnel perturbe la structure électronique des liaisons de ce groupe, et donc les constantes de force k de ces liaisons, facteur physique qui traduit le plus simplement leur état électronique. Plus précisément k dépend du caractère ionique de la liaison, de l'état d'hybridation des atomes liés et, pour les liaisons multiples, de l'indice de liaison π . Ces trois facteurs se retrouvent dans l'équation empirique de Gordy (75).

Pour une liaison X-Y donnée, l'augmentation du caractère ionique i , sous l'influence d'un substituant, peut accroître ou diminuer k puisque la courbe $k = f(\% i)$ passe par un maximum (fig.10) (76 a, 77 a). Par contre, k augmente toujours avec le pourcentage de caractère s de l'atome utilisant une orbitale hybride (*) et également avec l'indice de liaison. Malheureusement aucun des trois facteurs n'est indépendant ou n'est facilement séparable des deux autres. Il est par exemple très difficile de déterminer selon quels pourcentages respectifs l'hybridation et l'indice de liaison font diminuer la longueur (c'est-à-dire augmenter la constante de force) de la liaison C-C du butadiène par rapport à un alcane (76 c). Ainsi la situation réelle d'une liaison simple dont l'indice de liaison reste constant, doit se représenter à l'aide d'une surface à trois coordonnées, k , $\% s$, $\% i$. Considérons

(*) Si les deux atomes utilisent une orbitale hybride, on utilise le ⁿ paramètre de liaison $\sigma = \sqrt{\% s_1 \times \% s_2}$ (76 b).

par exemple la liaison N-H de l'aniline. Les données de la littérature ne permettent pas (77 b) de savoir si %i et %s la placent comme le point A ou comme le point B sur la figure 11. Imaginons un substituant qui augmente à la fois les %i et %s : dans le premier cas (point A), les deux facteurs s'ajoutent pour augmenter la constante de force, dans le second cas, ils opèrent en sens contraire.

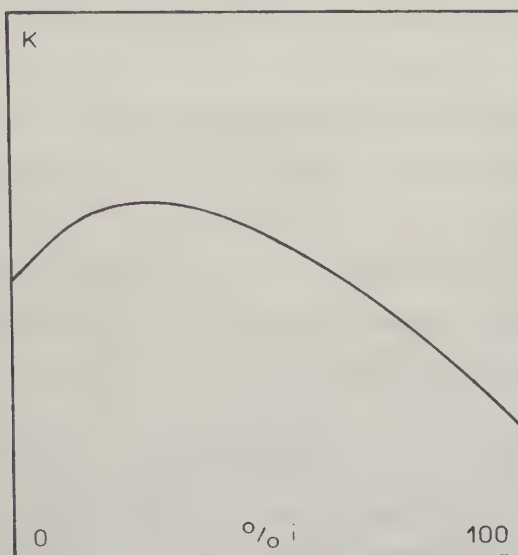


Fig. 10

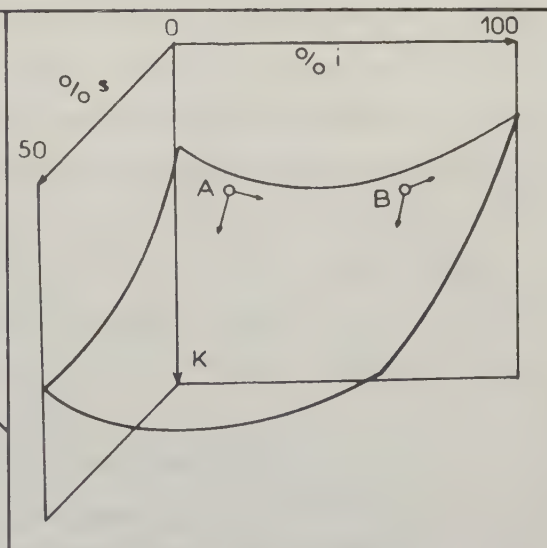


Fig. 11

Rappelons (77 c) que la constante de force ne constitue pas une mesure univoque de l'arrangement électronique d'une liaison, et que des liaisons de même force peuvent différer totalement dans leurs propriétés chimiques. Ainsi les liaisons O-H de $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PbOH}$ vibrent à la même fréquence $\nu(\text{OH})$ mais le deuxième alcool est beaucoup moins "acide" que le premier, puisque l'abaissement de $\nu(\text{OH})$ par liaison hydrogène avec l'éther n'est que de 20 cm^{-1} . De même les acides CH_3COOH , CH_2ClCOOH et CCl_3COOH possèdent des fréquences $\nu(\text{OH})$ identiques à l'état gazeux mais leurs pKa sont très différents. C'est pourquoi nous suivrons dans ce travail les conseils de Bellamy indiquant que les déterminations de constantes de force doivent "être complétées par d'autres mesures spectroscopiques, en particulier celles du pouvoir donneur de proton vis-à-vis d'une base de référence, ou du pouvoir accepteur de protons", vis-à-vis d'un acide donné (77 c).

Cependant des valeurs de constante de force aussi précises que le nécessitent les effets faibles de substituant sont impossibles à obtenir pour des

molécules complexes. Ce que l'on obtient directement à partir du spectre de vibration est la fréquence, et on ne peut utiliser cette dernière pour caractériser la liaison que si elle ne dépend que des masses constituant cette liaison et de la constante de force, tout comme dans une molécule diatomique. Or en général dans chaque vibration fondamentale tous les atomes d'une molécule sont affectés. Heureusement la majeure partie de la fréquence mesurée correspond parfois à une énergie localisée dans un groupe d'atomes particulier et l'on parle alors de "vibrateur isolé" possédant une "fréquence de groupe". Cela se traduit par un terme Δv_i^0 très faible dans la méthode d'approximation de Bratoz (78) où chaque fréquence v_i mesurée s'exprime sous la forme

$$v_i = v_i^0 + \Delta v_i^0$$

v_i^0 est la fréquence du vibrateur supposé isolé et Δv_i^0 les perturbations provenant des vibrations du reste de la molécule.

Nous supposons dans ce travail que les fréquences $\nu(\text{OH})$ des phénols, des alcools benzyliques, des acides benzoïques et phénylacétiques, $[\nu_s(\text{NH}_2) + \nu_a(\text{NH}_2)]/2$ des anilines et benzylamines, $\nu(\text{C=O})$ des acétophénonés, benzophénonés, acides benzoïques et phénylacétiques et $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ des benzonitriles et phénylacétonitriles, dans le domaine de valeurs limité par le substituant le plus donneur d'électrons ($p\text{-NH}_2$) et le plus attracteur ($m\text{-}$ ou $p\text{-NO}_2$), ne varient que sous l'influence des effets électroniques et constituent alors une mesure relative très précise des constantes de force, ou encore que le terme Δv_i^0 reste constant entre ces limites (45 cm^{-1} pour $\nu_a\text{NH}_2$, 14 cm^{-1} pour $\nu\text{C}\equiv\text{N}$). Ce postulat se justifie par l'excellente concordance des résultats auxquels il conduit ; c'est ainsi que nous avons abandonné l'étude des vibrateurs $\nu_{as}(\text{NO}_2)$ des nitrobenzènes (*), $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ et $\nu(\text{C-H})$ des phénylacétylènes (79, 80). Il est possible dans le cas des anilines d'estimer la précision des approximations effectuées. Pour la $p\text{-bromoaniline}$ (81) une variation de $\nu(\text{NH}_2)$ de 84 cm^{-1} en passant de ν_s à ν_a , produit une variation des termes de couplage Δv_i^0 de $2,7\text{ cm}^{-1}$. Comme prévu, le couplage est plus fort pour la vibration ν_s , la plus basse. Si donc l'on porte $\nu_s(\text{NH}_2)$ en fonction de $\nu_a(\text{NH}_2)$, toute courbure aux extrémités ($p\text{-OCH}_3$, $p\text{-NO}_2$) de la droite attendue doit correspondre à une variation des termes Δv_i^0 entre

(*) Nous avons trouvé les séquences suivantes d'effets de substituant : $m\text{-Br} > m\text{-CH}_3 > \text{H}$ ou $\text{H} > p\text{-Cl} > p\text{CH}_3$ inexplicables par des effets électroniques.

ces extrémités. Or, aucune déviation systématique de la linéarité n'est observée, ni n'est supérieure à l'incertitude expérimentale (mis à part le substituant p-COOH) (fig. 12).

Nous avons résumé dans l'appendice I les conditions dans lesquelles les fréquences de groupe ont été mesurées. L'ensemble des résultats est rassemblé dans les tableaux V à X.

Jusqu'à présent, les variations de fréquences de groupe étaient expliquées par les seules notions d'effets inductif ou mésomère et parfois d'effet de champ. Nous allons voir qu'il est indispensable d'introduire l'effet inductif π et son corollaire l'effet inductoélectromère pour définir un modèle cohérent des effets de substituant sur les fréquences de groupe et pour expliquer au mieux les relations fréquence - acidité ou basicité.

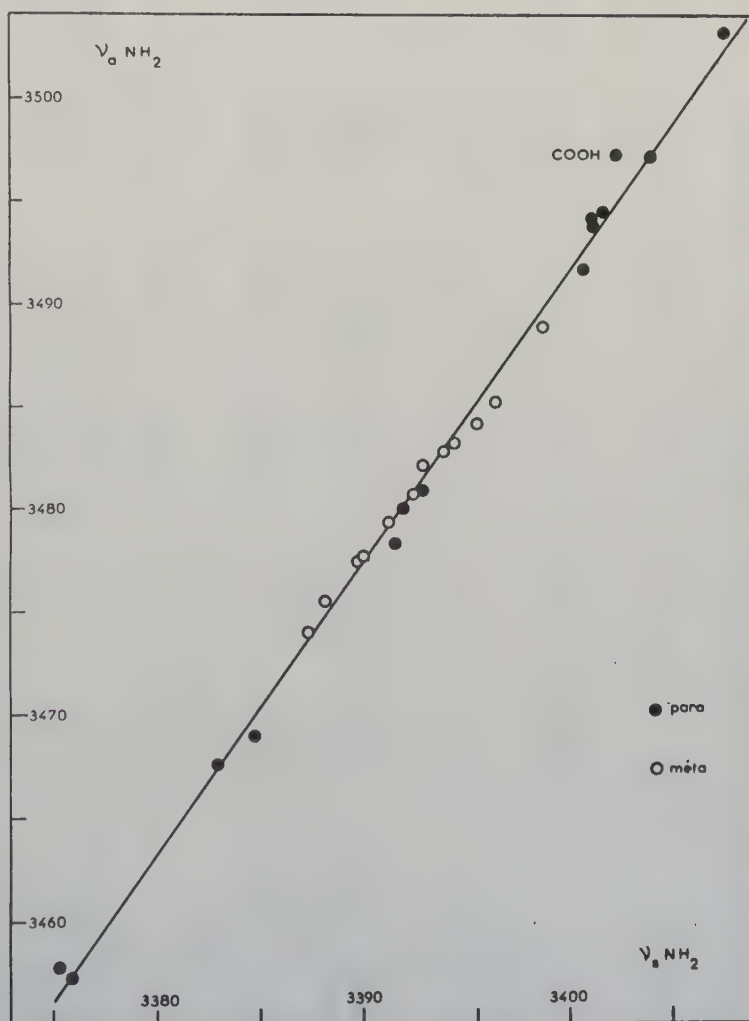


Fig. 12

Tableau V. - Fréquences de groupes de dérivés benzéniques p-disubstitués

Substituant	Phénols CCl ₄		Anilines CS ₂		Acétophénones		Acides benzoïques		Benzo - phénones	Benzo - nitriles	
	ν OH	ν OH... O (*)	ν OH... N (*)	ν_s NH ₂	ν_a NH ₂	ν CO CCl ₄	ν CO i-C ₃ H ₇ OH	ν CO CCl ₄	ν OH CCl ₄	ν CO CCl ₄	ν CN CCl ₄
p-NH ₂	3618					1676,5	1655,9	1731	3545,1	1653	2226,1
p-OCH ₃	3617,5	3385,6	3458,9	3375,9	3457,3	1683,1	1669,7	1736,6	3541,6	1658,3	2229,6
p-OH		3388,6		3375,3	3457,8	1684,5	1665,4			1655,6	2230,6
p-CH ₃	3614,2	3379,8	3455,6	3382,9	3467,5	1687,4	1675,7	1739,5	3539,8	1661,1	2232
p-NHC ₆ H ₅	3614,1	3365									
p-F	3614,1	3362,3	3444,3	3384,7	3468,9	1690	1680,1	1744,5	3536,6		2234,8
p-C(CH ₃) ₃	3613,6	3378,7	3455,3					1739,1	3539,1		
p-CH ₂ COOH	3612,7										
H	3611,8	3369,9	3445,9	3388,1	3475,4	1691,1	1679,9	1743,1	3538,2	1663,7	2232,8
p-C ₆ H ₅	3610,3	3357,8	3439,1	3389,8	3477,4	1688,3	1676,2	1741,3	3537,4		
p-Cl	3609,6	3345,5	3430,1	3391,5	3478,2	1691,8	1681	1745,2	3535	1664,8	2234,6
p-Br	3608,7	3341,4	3427,2	3391,9	3479,9	1693,2	1681,5	1745,8	3535	1665,1	2234
p-I	3607,6	3339,7	3424,7	3392,9	3480,8			1744,9	3534,2		
p-COOC ₂ H ₅	3602,7	3322									
p-COOCH ₃	3602	3321,8		3401,2	3493,7						
p-COCH ₃	3601,2	3312	3400,7	3401,7	3494,4						
p-COC ₆ H ₅	3600,8	3310,6		3401,1	3494,1						
p-CF ₃				3400,7	3491,6						
p-CHO	3599	3297,5						1749,7	3530,9		
p-CN	3598	3288	3381,5	3404	3497,1			1748,2	3531,7		
p-NO ₂	3595,2	3271,5	3370,8	3407,6	3503,2	1700,5	1690,3	1752,2	3527,5		
p-COOH				3402,3							2237,2

(*) Concentration en dioxanne et acétonitrile : 0,5 M

Tableau VI. — Fréquences de groupes de dérivés benzéniques m-disubstitués

Substituant	Phénols CCl ₄			Anilines CS ₂		Acétophénonnes		Acides benzoïques		Benzonitriles
	ν OH	ν OH ... O (*)	ν OH ... N (*)	ν s NH ₂	ν a NH ₂	ν CO CCl ₄	i-C ₃ H ₇ OH	ν CO CCl ₄	ν OH CCl ₄	
m-N(CH ₃) ₂	3613,8	3384,4	3458,4			1688,2	1674,7	1739,3	3539,4	
m-NH ₂	3613,2					1689,7	1678	1741,4	3537,4	
m-CH ₃	3612,2	3374,6	3452,3	3387,3	3473,9	1689,6	1679,8	1741,8	3538,4	2233
m-OCH ₃	3612	3366,1	3445,7	3390	3477,6	1690,9	1679,3		3537,3	
m-OH	3611,5	3368,1	3441,9	3391,2	3479,2	1691,1	1679,9	1743,1	3536,8	
H	3611,8	3369,9	3445,9	3388,1	3475,4				3538,2	2232,8
m-SCH ₃				3389,7	3477,3					
m-NHC ₆ H ₅	3610,8	3359,8						1746,9	3535	
m-F	3608,8	3337	3424,9	3395,5	3484,1					
m-COO C ₂ H ₅	3607,9	3342								
m-COOCH ₃	3607,9	3340,2								
m-Cl	3606,9	3333,1	3419,1	3394,4	3483,1	1695,8	1685,2	1747,5	3533,3	2236,6
m-Br	3606	3330,2	3416,6	3393,9	3482,7	1695,2	1684,9	1746,7	3532,9	
m-I				3392,9	3482			1746,4	3533,3	
m-COCH ₃	3606	3337,7	3421,2	3392,4	3480,6					
m-COH	3605,5	3324,2								
m-CF ₃				3396,4	3485,1			1749,8	3531,5	
m-NO ₂	3600,8	3295,6	3389,8	3398,7	3488,8	1701,3	1691,4	1751,9	3528,2	2239,7

(*) Concentration en dioxanne et acétonitrile : 0,5 M

Tableau VII. — Fréquences de groupe de dérivés $\text{XC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Y}$ (CCl_4)

Y Substituant	COOH	COOH	CN	NH ₂ (**)	OH
	ν (OH)	ν (CO) (*)	ν (CN)	ν (NH ₂) _a	ν (OH, O) (***)
p-OCH ₃	3528,2	1713,3	2253,5	3400,1	3478,6
p-CH ₃	3528,3	1713,6		3477,7	
H	3527,8	1714,1	2254,3	3402,2	3474,3
p-Cl	3525,8	1715,1	2255	3405,3	
p-Br					3467,1
p-F			2255,8		3473
p-NO ₂					3457
m-CH ₃	3528,1	1714			
m-OCH ₃	3528,1	1713,9			3476
m-Cl	3525,3	1716,5		3406,8	3467,2
m-Br					3465,6
m-NO ₂	3522				3457,2

Tableau VIII. — Fréquences ν (CO) d'acétophénonnes associées avec divers acides de Lewis (CCl_4)

Acide de Lewis Substituant	I ₂ (*)	ICN	IBr	ICI	CF ₃ COOH
p-OCH ₃	1656	1662,5	1647	1642	1649
p-CH ₃	1662,5	1668,5	1653,5	1648	1654,5
p-C ₆ H ₅	1663,5	1669,5	1654	1648,5	
m-CH ₃	1665	1671	1656	1650	1657,5
m-OCH ₃	1667	1673	1657	1651	1659,3
H	1668,5	1674	1658,5	1653	1659,5
p-Cl	1670	1675,5	1661	1655,5	1661,8
p-Br	1671,5	1676	1661,5	1655,5	1663
m-Cl	1677	1680,5	1666	1660	1667,5
m-Br	1675,5	1680	1665	1660	1667
p-NO ₂	*	*	1675,5	1669	1676,3
m-NO ₂	*	*	1675,5	1670	1677,3

(*) Du dimère
 (**) Solvant : Heptane
 (***) Concentration en dioxanne : 1 M.

Concentrations en I₂ : 0,4 M ; ICN : 0,05 M ; IBr : 0,1 M ;
 CF₃COOH : 0,07 M
 * solvant : CS₂.
 ** épaulement

Tableau IX. — Association du m-chlorophénol avec diverses bases π (CCl_4) (*)

Base π	Δv (OH)	Base π	Δv (OH)
Phénylacétylène	39	o-méthylanisole	74
o-bromotoluène	43	m-méthylanisole	75
p-bromoanisole	45	p-méthylanisole	75
p-iodotoluène	45	p-xylène	75,5
m-iodotoluène	47	o-xylène	75,5
Biphényl	51,5	m-xylène	75,5
Benzène	55	o-diéthylbenzène	76
Thioanisole	58,5	p-diéthylbenzène	76,5
Toluène	65	Mésitylène	86,5
Ethylbenzène	66	N-méthylaniline	87
n-propylbenzène	66	1,2,3-triméthylbenzène	87,5
Anisole	66	Pseudocumène	87,5
n-butylbenzène	66,5	N,N-diméthylaniline	89
n-amylbenzène	66,5	1,2,4,5-tétraméthylbenzène	97
sec-butylbenzène	67	Hexaméthylbenzène	119
tert-butylbenzène	67,5		

(*) Concentration en base π : 1 M.

Tableau X. — Association Phénol - Acétophénonnes

Substituant	ν (OH...O) (*)	$\Delta\delta$ (OH) (**)
p-OCH ₃	3394	43,5
p-CH ₃	3403	42,5
H	3418	41
p-Cl	3428	39,5
p-Br	3430	39,5
m-Cl	3432	38,5
m-Br	3430	38,5
m-NO ₂	3456	35,5
p-NO ₂	3460	35,5

(*) Solvant CCl_4 . Concentration en acétophénonnes : 0,2 M.

(**) Solvant CS_2 . Concentration en phénol : 0,05 M.

Concentration en acétophénonnes : 0,1 M.
Déplacement de la bande libre située à 1177,5 cm^{-1} .

CHAPITRE II

EFFETS DE SUBSTITUANT SUR LES FREQUENCES $\nu(\text{OH})$ ET $\nu(\text{NH}_2)$ DES PHENOLS ET DES ANILINES.

1- LES PHENOLS

Lorsqu'on substitue le phénol par un substituant $-\text{F}$, $-\text{I}$ et $-\text{M}$, par exemple COCH_3 , ce substituant :

1° - Par son effet de champ, crée un moment induit dans la liaison $\text{O}-\text{H}$ qui en augmente le caractère ionique. Si l'on se trouve dans la partie descendante de la courbe $k = f(\% \text{ i})$, la fréquence $\nu(\text{OH})$ diminue.

2° - Par ses effets mésomère et inductomésomère, crée un multipôle π dans le noyau qui agit par le même mécanisme et dans le même sens qu'au 1°.

Il est probable que ces effets polaires (1° et 2°) du substituant modifient également légèrement l'hybridation de l'atome d'oxygène. On conçoit en effet que l'angle COH , et donc l'hybridation, dépendent des répulsions se produisant au niveau du groupe COH et que celles-ci varient par suite des interactions électrostatiques ci-dessus. Comme les répulsions sont multiples, il est difficile de prévoir à priori dans quel sens elles agiront. En effet, outre les répulsions entre les doublets libres sp^x ($2 \leq x \leq 3$) de l'oxygène, il faut envisager la répulsion doublet de liaison OH - doublet de liaison $\text{C}-\text{O}$ et doublets libres - doublets de liaison.

3° - Par son effet inductoélectromère, diminue l'effet $+\text{I}$ et donc augmente l'effet $+\text{M}$ du groupe hydroxyle avec le noyau. L'hybridation sp^2 de

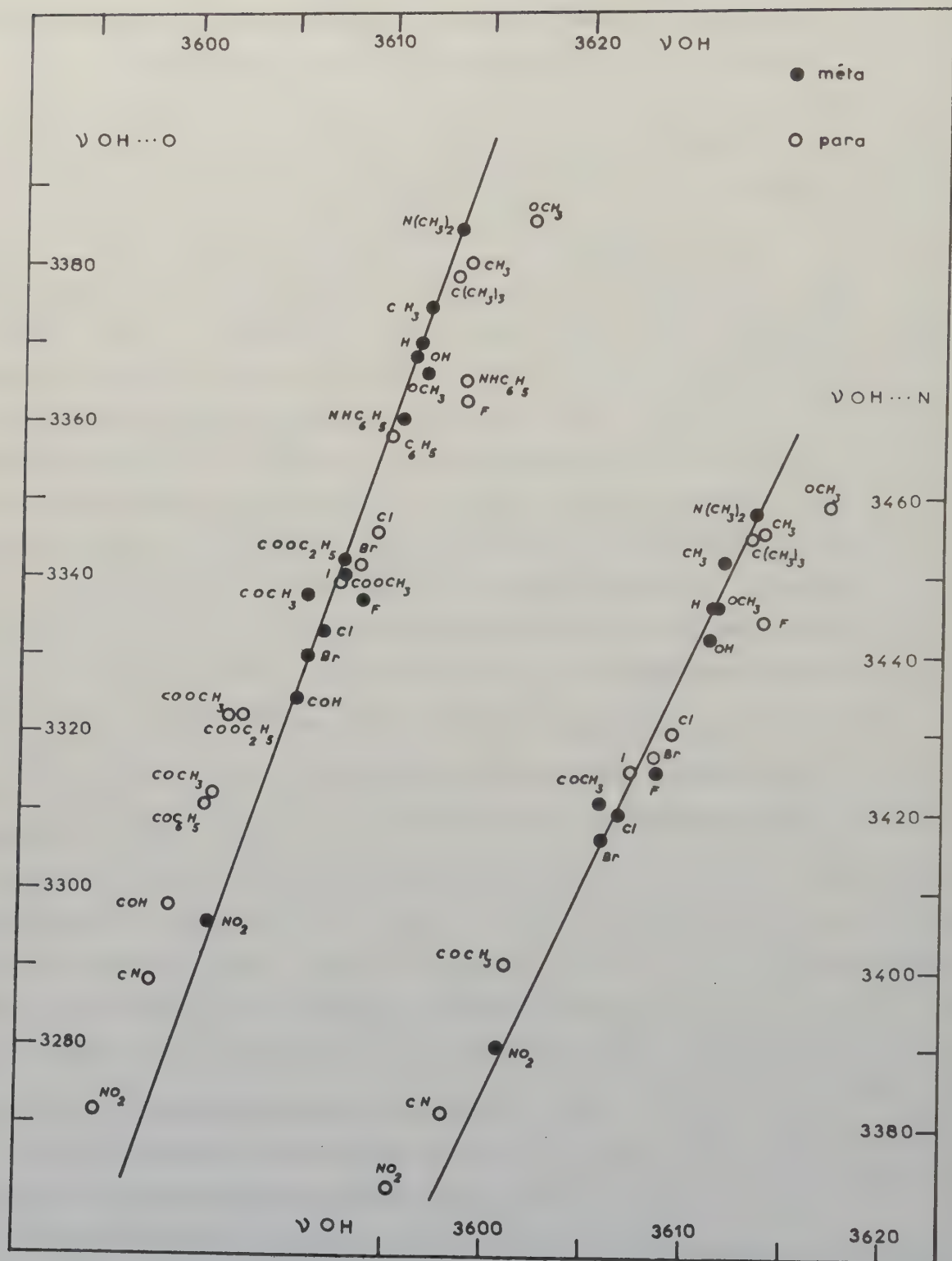
l'atome d'oxygène est alors favorisée et, la distance O-H diminuant, la fréquence $\nu(\text{OH})$ augmente. Mais la rehybridation augmente également le caractère ionique de la liaison O-H (un phénol est beaucoup plus "acide" qu'un alcool) et donc abaisse $\nu(\text{OH})$ (dans l'hypothèse du 1°).

Comme le substituant p-CC CH₃ abaisse $\nu(\text{OH})$ de 10,6 cm⁻¹ c'est donc l'augmentation du caractère ionique qui joue le rôle primordial.

Si nous modifions la structure électronique du phénol, nous pouvons espérer séparer les effets polaires des effets inductoélectromères puisque les premiers sont indépendants du groupe fonctionnel mais non les seconds. Produisons une telle perturbation en associant par liaison hydrogène le groupe hydroxyle avec le dioxanne. La théorie du transfert de charge, tout comme la théorie électrostatique de la liaison hydrogène (82), prévoient, et les mesures de l'intensité intégrée du vibreur $\nu(\text{OH})$ le confirment, que le caractère ionique de la liaison augmente. L'expérience montre de plus (83) que les doublets libres de l'oxygène phénolique deviennent plus basiques. Ceci doit correspondre à un effet mésomère plus faible et à un effet $I\pi$ plus fort du groupe OH engagé dans la liaison hydrogène O-H...O. Comparons $\nu(\text{OH}...)$ et $\nu(\text{OH})$ (fig.13). On constate :

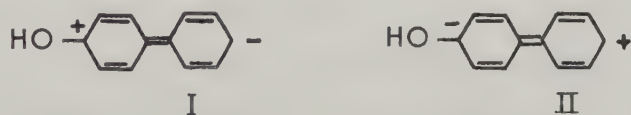
1° — que les substituants méta se placent sur une droite de pente positive très supérieure à un. Selon Henry (84) c'est principalement l'importance du caractère ionique de la liaison O-H à l'état libre qui détermine l'abaissement de fréquence $\Delta\nu(\text{OH})$ par liaison hydrogène. Dans ces conditions, nous confirmons que la fréquence $\nu(\text{OH})$ des phénols diminue quand le caractère ionique de la liaison croît. La linéarité traduit la proportionnalité des effets des substituants méta sur $\nu(\text{OH})$, et donc leur nature polaire. La valeur de la pente montre que la sensibilité d'une liaison O-H à un potentiel électrostatique perturbateur croît rapidement avec son caractère ionique.

2° — Qu'aucune droite ne permet d'aligner les substituants para. Ceux-ci se placent à droite, ou à gauche de la droite méta selon qu'ils sont $+I\pi+M$ ou $-I\pi-M$. Ceci indique qu'en plus d'un effet polaire ces substituants agissent par des effets variant avec la nature électronique du groupe fonctionnel, c'est-à-dire des effets inductoélectromères. En particulier les



substituants $+I\pi + M$ $p\text{-OCH}_3$, $p\text{-CH}_3$, $p\text{-NHC}_6\text{H}_5$, $p\text{-F}$... augmentent l'effet $+I\pi$ du groupe hydroxyle, donc diminuent son effet $+M$ et par conséquent augmentent $\nu(\text{OH})$, plus fortement pour le groupe OH libre dont l'interaction initiale par effet mésomère avec le noyau est plus forte. Le phénomène est net pour $p\text{-F}$ qui redevient attracteur d'électrons lorsque l'hydroxyle est associé. Les substituants $-I\pi - M$ $p\text{-COX}$, $p\text{-NO}_2$, $p\text{-CN}$ ont inversement moins tendance à favoriser l'effet $+M$ du OH lorsqu'il est associé que lorsqu'il est libre.

3° - Que les effets inductoélectromères de certains substituants para ($p\text{-C}_6\text{H}_5$, $p\text{-I}$, $p\text{-Br}$, $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$) sont faibles (en présence d'un groupe fonctionnel $+I\pi + M$) mais qu'inversement ceux de certains substituants méta ($m\text{-COCH}_3$, $m\text{-F}$, $m\text{-OCH}_3$) ne sont pas négligeables. Remarquons que l'effet mésomère polaire du substituant $p\text{-C}_6\text{H}_5$ est attracteur d'électrons π car la forme I est stabilisée par rapport à la forme II puisque OH est donneur d'électrons π :



Ces observations s'appliquent également au groupe hydroxyle associé avec l'acétonitrile, moins nettement toutefois (fig. 13) car cette association est plus faible et perturbe donc moins le groupe OH.

Sur les bases précédentes, on comprend pourquoi il n'existe pas de proportionnalité acceptable entre $\nu(\text{OH})$ et les pK_a des phénols substitués (fig. 14). En effet non seulement la structure électronique du substituant peut différer dans l'eau, solvant de mesure des pK à la fois donneur et accepteur de protons, et CCl_4 , solvant "apolaire" pour l'infrarouge, mais encore :

1° - Les phénomènes "fréquence infrarouge" et " pK " dépendent de facteurs différents. Ainsi le pK_a des phénols dépend, en ce qui concerne la liaison O-H, du caractère ionique de celle-ci tandis que la fréquence $\nu(\text{OH})$ varie sous l'influence d'un facteur supplémentaire, le caractère s, ou encore la longueur, de la liaison. Une proportionnalité $\nu - pK$ ne sera observée que si les effets de substituant modifient proportionnellement les deux facteurs.

2° - A la différence d'une fréquence, le pK d'un composé dépend des effets électroniques propres non seulement à la molécule non dissociée mais également à l'ion correspondant. Or, si les effets polaires des substituants agissent proportionnellement sur C_6H_5OH et $C_6H_5O^-$, ce n'est pas le cas des effets inductoélectromères, comme nous venons de le voir en comparant $\nu(OH)$ et $\nu(OH \dots)$.

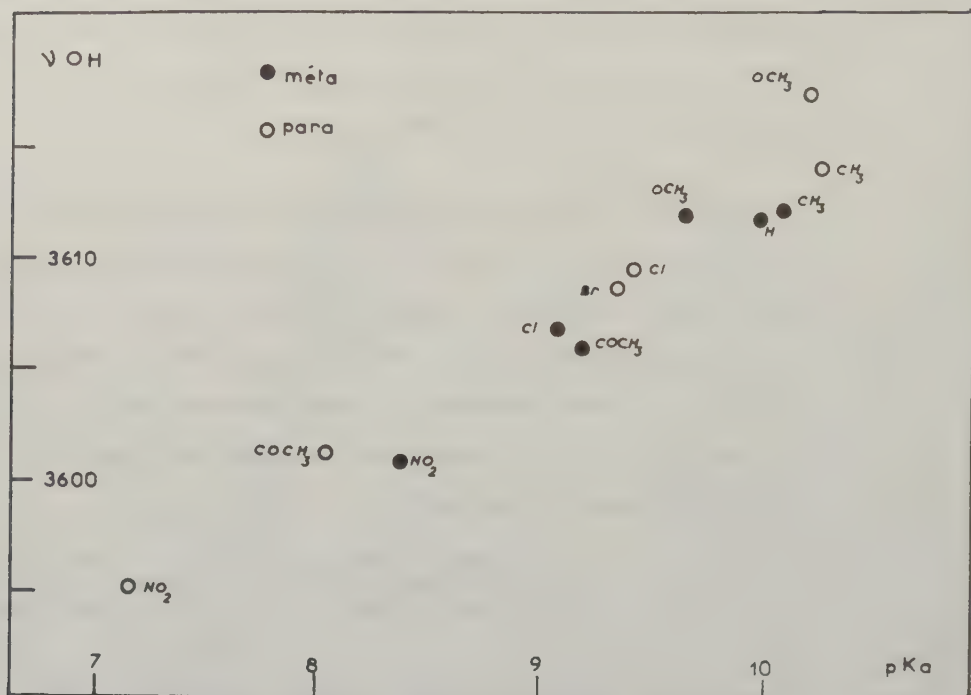


Fig. 14

II— LES ANILINES.

Substituons l'aniline par un substituant $-F$, $-I\pi$ et $-M$. Ce substituant :

1° - par son effet $-F$ crée un moment induit dans la liaison $N-H$ et en augmente donc le caractère ionique. Selon que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre du maximum de la courbe $k = f(\% i)$, la fréquence $\nu(NH)$ diminuera ou augmentera.

2° - par ses effets $-I\pi$ et $-M$ crée un multipôle π dans le noyau qui agit par le même mécanisme et dans le même sens qu'au 1°.

Ces effets polaires 1° et 2° du substituant peuvent, en modifiant les répulsions qui déterminent l'angle HNH , ouvrir ou fermer cet angle et donc rehybrider respectivement vers sp^2 ou sp^3 l'atome d'azote. Alors que dans le cas des phénols nous n'avons aucun moyen simple de déterminer l'angle COH , l'angle $HNH = \theta$ peut se calculer à partir des équations

de Linnett (77 d)

$$4 \pi^2 \nu_s^2 (\text{NH}_2) = k_{\text{NH}} \left[1/m_{\text{H}} + (1 + \cos \theta)/m_{\text{N}} \right]$$

$$4 \pi^2 \nu_{\text{as}}^2 (\text{NH}_2) = k_{\text{NH}} \left[1/m_{\text{H}} + (1 - \cos \theta)/m_{\text{N}} \right]$$

$$\cos \theta = 14,896 \frac{\nu_s^2 - \nu_{\text{as}}^2}{\nu_s^2 + \nu_{\text{as}}^2}$$

Comparons la benzylamine $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ (dans l'heptane $\nu_s = 3329,3$; $\nu_a = 3401,5$; $\cos \theta = -0,31954$; $\theta = 108^\circ 38'$) à la m-chlorobenzylamine ($\nu_s = 3333,7$; $\nu_a = 3405,7$; $\cos \theta = -0,31824$; $\theta = 108^\circ 33'$) où le substituant m-chloro ne peut agir que par effets polaires. Les valeurs de θ sont constantes. L'élévation de $(\nu_s + \nu_a)/2$ de $4,3 \text{ cm}^{-1}$ due au substituant m-chloro n'est donc attribuable qu'à l'augmentation du caractère ionique de la liaison et donc, dans les benzylamines, la fréquence $\nu(\text{NH}_2)$ augmente avec le caractère ionique. Il paraît raisonnable d'adopter cette conclusion pour les anilines, bien que l'augmentation du caractère ionique de la liaison N-H en passant d'une alkylamine à une arylamine puisse nous avoir déplacé de l'autre côté du maximum. En effet dans la m-chloroaniline (dans CS_2 $\nu_s = 3394,4$; $\nu_a = 3483,1$; $\theta = 112^\circ 36'$), où le chlore agit principalement par effets polaires, l'augmentation accrue de $2,7 \text{ cm}^{-1}$ de $(\nu_s + \nu_a)/2$ (aniline $\nu_s = 3388,1$; $\nu_a = 3475,4$; $\theta = 112^\circ 16'$) s'explique au mieux car la plus faible distance séparant NH_2 du multipôle π et du dipôle C-Cl entraîne un effet polaire accru donc une plus forte augmentation du caractère ionique et une légère rehybridation de l'atome d'azote, perceptible cette fois.

3° — par son effet inductoélectromère, il diminue l'effet $+I_\pi$ et favorise donc l'effet $+M$ du NH_2 avec le noyau et par conséquent l'hybridation sp^2 de l'atome d'azote. Il s'ensuit une élévation de la fréquence $\nu(\text{NH}_2)$ du fait d'une diminution de la longueur et d'une augmentation du caractère ionique de la liaison N-H.

Au total, dans la p-nitroaniline l'augmentation du caractère ionique et du caractère s de la liaison NH ($\theta = 114^\circ 29'$) s'additionnent pour augmenter $(\nu_s + \nu_{\text{as}})/2$ de $23,6 \text{ cm}^{-1}$.

Il n'est pas possible de conclure comme pour les phénols à partir des diagrammes $\nu(\text{NH})$ associé par liaison hydrogène avec la pyridine ou la N,N-diméthylacétamide en fonction de $\nu(\text{NH})$ libre puisque $\nu(\text{NH} \dots)$ ne constitue plus un reflet direct de la constante de force de la liaison NH perturbée. En effet d'une part une dissymétrie est créée dans le groupe NH_2 , puisqu'à la température ordinaire il se forme principalement des complexes 1-1, d'autre part une résonance de Fermi apparaît entre $2\delta(\text{NH}_2)$ et $\nu_s(\text{NH} \dots)$ (85). Par contre l'examen des diagrammes $(\nu_s + \nu_a)/2 = f(\text{pKa})$ se révèle fructueux (fig. 15) (*) (**). On remarque :

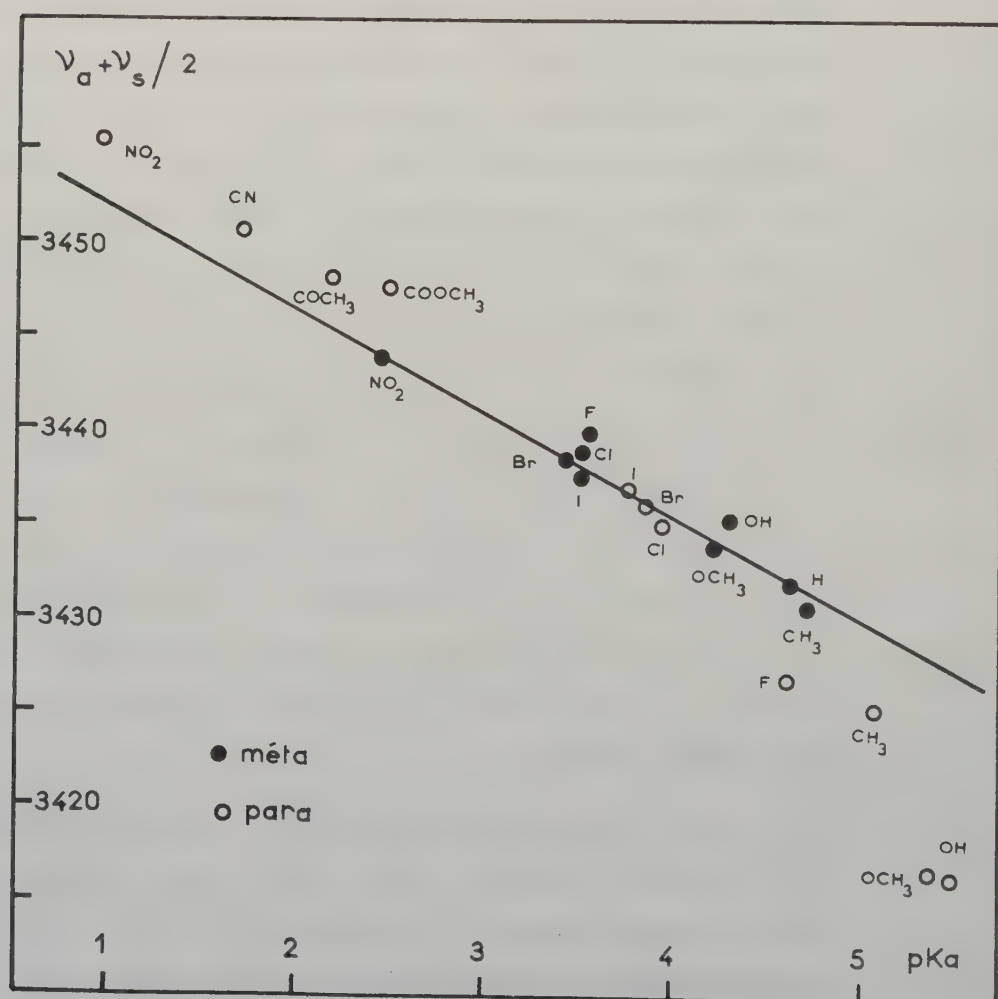


Fig. 15

(*) Nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'indications concernant la participation d'effets externes au ΔG° d'ionisation des anilines.
 (***) De Courville (86) a interprété ce diagramme d'une manière analogue, mais imprécise en ce qui concerne les effets électroniques.

1° — une droite reliant $m\text{-NO}_2$, $m\text{-Br}$, $m\text{-I}$, $m\text{-Cl}$, $m\text{-OCH}_3$, H , $p\text{-I}$ et $p\text{-Br}$. Elle caractérise les substituants agissant principalement par effets polaires. Ces derniers modifient l'état d'hybridation de l'azote et le caractère ionique de la liaison N-H . La fréquence $\nu(\text{NH}_2)$ dépend des deux phénomènes mais le pK_a uniquement du premier. On en conclut que rehybridation de l'azote et variation du caractère ionique de la liaison N-H s'effectuent proportionnellement sous l'influence des effets polaires.

2° — une déviation systématique en dessous de cette droite des substituants para $+I_\pi + M$ $p\text{-Cl}$, $p\text{-F}$, $p\text{-CH}_3$, $p\text{-OH}$, $p\text{-OCH}_3$ et au-dessus des substituants $-I_\pi - M$ $p\text{-CN}$, $p\text{-COOCH}_3$, $p\text{-NO}_2$. L'explication est encore donnée par les effets inductoélectromères. Ils se manifestent non seulement pour imposer une structure électronique à $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ mais également pour stabiliser plus ou moins les cations $\text{XC}_6\text{H}_4\text{NH}_3^+$ et donc déplacer l'équilibre $\text{NH}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3^+$. Puisque les effets inductoélectromères dépendent de la nature du groupe fonctionnel, ils n'ont aucune raison d'être proportionnels dans l'aniline et l'ion anilinium, ce qui explique la non proportionnalité entre $\nu(\text{NH}_2)$ et pK_a .

III— COMPARAISON DES PHENOLS ET DES ANILINES.

Comparons $(\nu_s + \nu_{as}) \text{NH}_2 / 2$ à $\nu(\text{OH})$. Les trois droites de la fig. 16 permettent de classer les substituants de la façon suivante, lorsque le groupe fonctionnel est $+I_\pi + M$:

1 — Substituants agissant par effets polaires : $m\text{-NO}_2$, Br , Cl , CH_3 et $p\text{-I}$, Br , Cl , C_6H_5 .

2 — Substituants agissant par un effet inductoélectromère attracteur supplémentaire : $p\text{-NO}_2$, COX , CN .

3 — Substituants agissant par un effet inductoélectromère donneur : $p\text{-OCH}_3$, CH_3 , F et $m\text{-F}$, OH et OCH_3 . Il s'ensuit que la charge π développée par ces trois derniers substituants en méta par effets $+I_\pi + M$ ne doit pas être négligeable.

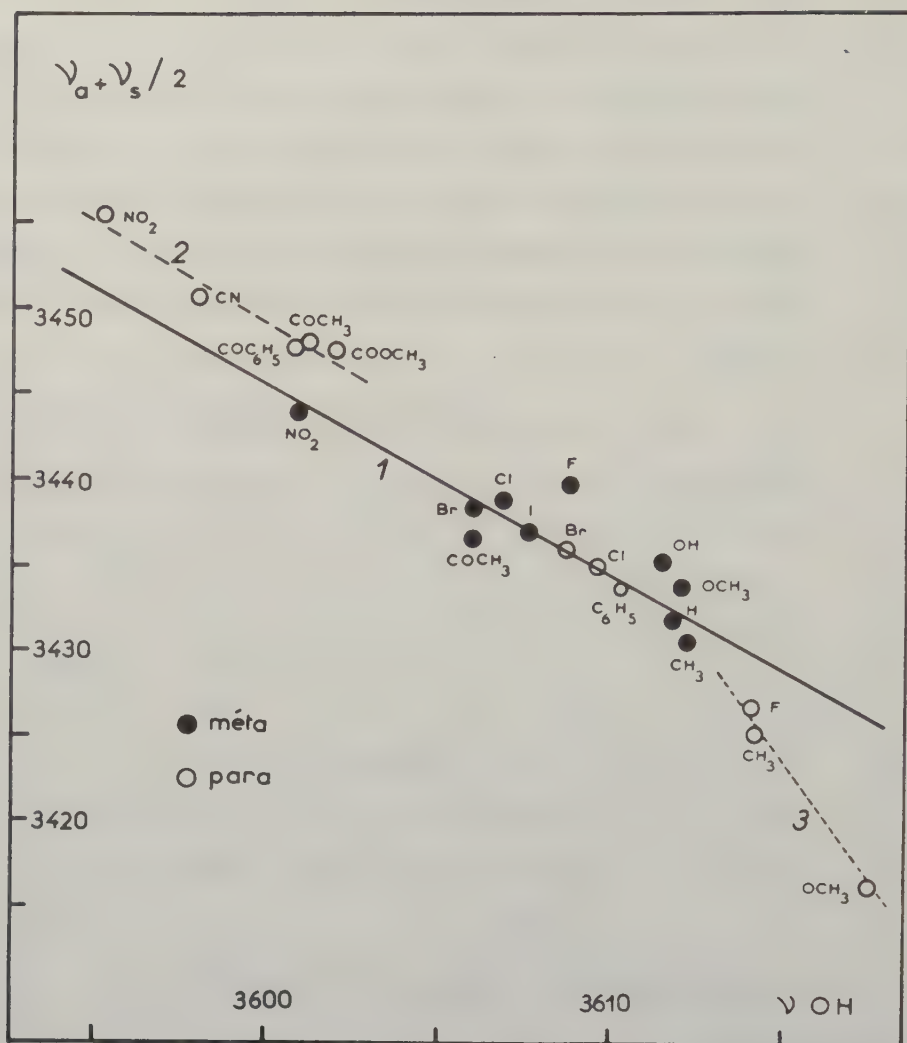


Fig. 16

La pente de la droite des effets polaires diffère peu de l'unité et indique une égale sensibilité à ces effets des vibreurs $\nu(\text{NH}_2)$ et $\nu(\text{OH})$. Effectivement, bien que la liaison O-H soit beaucoup plus ionique et donc plus sensible à un potentiel électrostatique perturbateur, les effets de rehybridation se retranchent des effets ioniques dans les phénols tandis qu'ils s'ajoutent dans les anilines. De même les pentes des droites 2 et 3 indiquent que la rehybridation par effets inductoélectromères est beaucoup plus importante dans l'aniline, ce qui était attendu puisque le groupe NH_2 interagit avec le noyau par effets $+I$ π $+M$ beaucoup plus fortement que ne le fait le groupe OH.

CHAPITRE III

EFFETS DE SUBSTITUANT SUR LES FREQUENCES $\nu(\text{CO})$, $\nu(\text{OH})$ ET $\nu(\text{CN})$ DES ACETOPHENONES ACIDES BENZOIQUES, BENZOPHENONES ET BENZONITRILES.

I — LES ACETOPHENONES.

Le groupe carbonyle est constitué d'une liaison σ et d'une liaison π dont les électrons sont polarisés vers l'atome d'oxygène plus électronégatif, ainsi que de deux doublets libres sur l'atome d'oxygène dont l'hybridation est controversée : doublets s et p purs selon les uns (87) hybridés en sp^2 ou en sp selon les autres (88).

Un substituant tel que p-F (-F, +I π , +M) agit sur le groupe carbonyle :

1° — par effet de champ en créant un dipôle induit qui diminue le caractère ionique de la liaison et augmente la fréquence $\nu(\text{C=O})$. Ce résultat est acquis à partir des travaux sur les molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_2\text{X}$ et $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{X}$ (89) (l'interaction des dipôles C=O et C-X dans l'isomère s-cis produit une diminution de l'intensité et une augmentation de la fréquence du vibreur $\nu \text{C=O}$ dans l'ordre d'une polarité croissante des dipôles C-X) et de l'étude théorique de Cantacuzène (90).

2° — par effets mésomère et inductoélectromère en créant un multipôle π dont le champ électrostatique est de signe inverse à celui du dipôle C-F , et donc diminue la fréquence $\nu(\text{C=O})$.

Il est probable également que le caractère s de la liaison σ (C-O) varie du fait de rehybridations provoquées par les potentiels électrostatiques perturbateurs du 1° et 2°. Selon Orville-Thomas (76 d), la substitution des atomes d'hydrogène du formaldéhyde par des atomes de chlore, augmentent le caractère s de la liaison σ . On prévoit donc qu'un champ électrostatique attracteur d'électrons augmente la fréquence ν (C=O) sous l'influence de deux phénomènes additifs, l'hybridation et le caractère ionique de la liaison carbonyle.

3° - par effet inductoélectromère en modifiant l'interaction du groupement carbonyle avec le noyau et en particulier en augmentant son effet mésomère - M. Dans ce cas ν (C=O) diminue, comme le montre la substitution d'un hydrogène du formaldéhyde par un groupe phényle : ν (C=O) $\text{H}_2\text{CO} = 1745 \text{ cm}^{-1}$ (91), ν (C=O) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} = 1722,5 \text{ cm}^{-1}$ (92). La cause principale de cette chute de fréquence provient certainement d'une diminution de l'indice de liaison π (93).

Pour mieux connaître l'influence de la substitution sur le groupement carbonyle il paraît intéressant de perturber sa répartition électronique en le complexant avec des acides de Lewis comme I_2 , ICN , IBr , ICl ou CF_3COOH . La formation d'un complexe de transfert de charge (C.T.C.) entraîne une diminution de fréquence, une augmentation de l'intensité (94) et une plus grande sensibilité aux effets de solvant du vibreur ν (C=O) (95) ainsi qu'une liaison C=O plus longue (*) et la fixation de l'acide selon un angle voisin de 120° par rapport à cette liaison (*) (**). Il est difficile de rationaliser ces observations et de définir la part qui revient dans ces phénomènes à la rehybridation, à l'indice de liaison ou au caractère ionique. Si l'on porte ν (C=O) associé en fonction de ν (C=O) libre (fig. 17), on observe à nouveau une séparation entre les substituants agissant par effets polaires (***) (m- et p- NO_2 , m- et p-Cl, m- et p-Br, m- CH_3) et ceux agissant par un effet inductoélectromère supplémentaire (p- et m- OCH_3 , p- CH_3 , p- C_6H_5). Le résultat remarquable est que ces substituants semblent donner moins d'électrons lorsque le groupe carbonyle forme un C.T.C. alors que l'on se trouve en présence d'une

-
- (*) Par extension des résultats radiocristallographiques avec des acides de Lewis plus forts (96).
 - (**) et par extension des études de structure du complexe brome-acétone (97).
 - (***) La pente de la droite des effets polaires est supérieure à l'unité, ce qui traduit une plus grande polarité du vibreur ν (CO) complexé

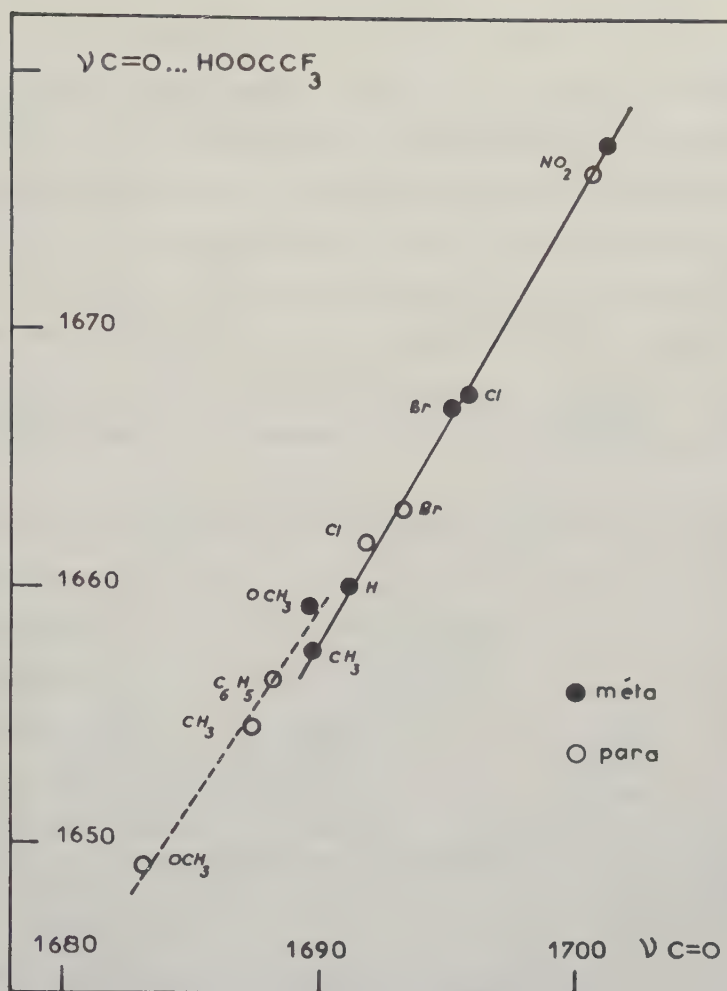


Fig. 17

plus forte demande électronique. Ceci confirme les dangers des écritures telles que $\text{H}_3\text{C}-\text{O}^+=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}(\text{O}^-)-\text{CH}_3$. En fait $\nu(\text{C}=\text{O})$ associé traduit indirectement la basicité de l'oxygène et donc l'hybridation des doublets libres et la charge π sur l'oxygène. Puisque les substituants qui stabilisent par leur effet inductoélectromère la liaison π du carbonyle la plus polarisée semblent moins efficaces sur la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ associée, il semblerait que la rehybridation lors de la complexation



soit plus importante pour déterminer l'abaissement de fréquence que la polarisation du nuage π



Si on étudie l'influence du substituant sur d'autres propriétés qui reflètent la basicité de l'oxygène, telles que l'abaissement $\Delta \nu(\text{OH})$ de la vibration de valence $\nu(\text{OH})$ ou l'élévation $\Delta \delta(\text{OH})$ de la vibration de déformation $\delta(\text{OH})$ du phénol associé par liaison hydrogène avec l'acétophénone, on vérifie (fig. 18) à partir de la déviation des substituants p-OCH₃, p-CH₃, et cette fois p-Cl, de la droite des effets polaires (m-Br, m-Cl, m-NO₂, p-NO₂) que la fréquence $\nu(\text{C}=\text{O})$ est beaucoup plus sensible à la polarisation de la liaison π , par modification de l'interaction noyau-carbonyle, que la basicité de l'oxygène, qui dépend principalement des électrons n.

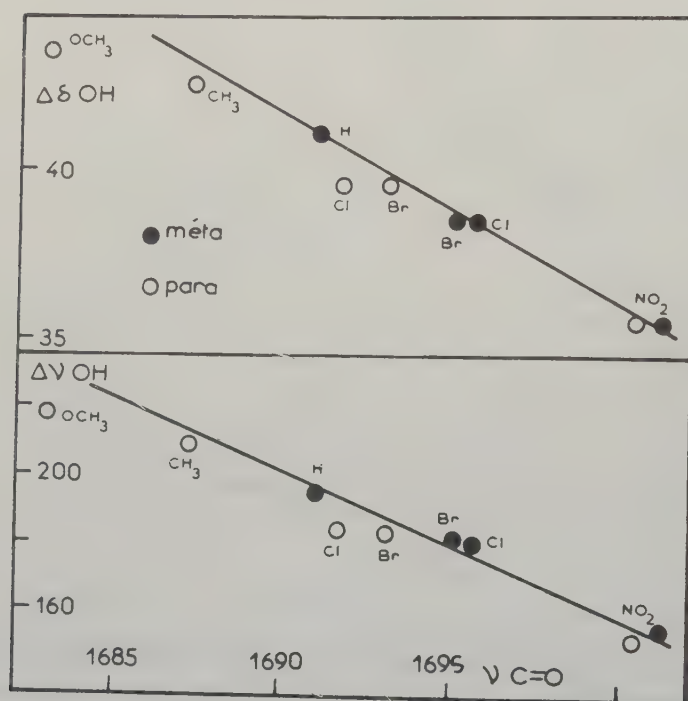


Fig. 18

Le groupement carbonyle des acétophénones se prête bien à l'étude des modifications électroniques que subit un substituant en passant d'un solvant apolaire à un solvant polaire hydroxylé, problème important si l'on se rappelle que la plupart des propriétés de définition des facteurs sont mesurées dans l'eau. Il suffit de comparer l'action d'un substituant sur le vibreur $\nu(\text{C}=\text{O})$ dans ces deux types de solvant. Pour des raisons de solubilité et de transparence au rayonnement infrarouge, nous avons choisi le CCl₄ et l'isopropanol. On constate

alors sur la fig. 19 que les substituants m- et p-CH₃, m- et p-Br, m- et p-Cl, m- et p-NO₂, p-C₆H₅ sont, pour reprendre l'expression de Taft (31), "chimiquement inertes", tandis que m- et p-NH₂, m- et p-OCH₃ et p-F dévient de la droite tracée par les substituants précédents, mais non m-OH. Cette dernière observation nous amène à penser que les causes de déviation sont multiples et que le substituant m-OH ne dévie pas, du fait de la compensation des effets inverses provoquant la déviation de m-OCH₃ et de p-OH. Nous nous contenterons d'attribuer les écarts particulièrement importants des substituants p- et m-NH₂ et p-OH à l'augmentation des effets +I π + M de ces substituants

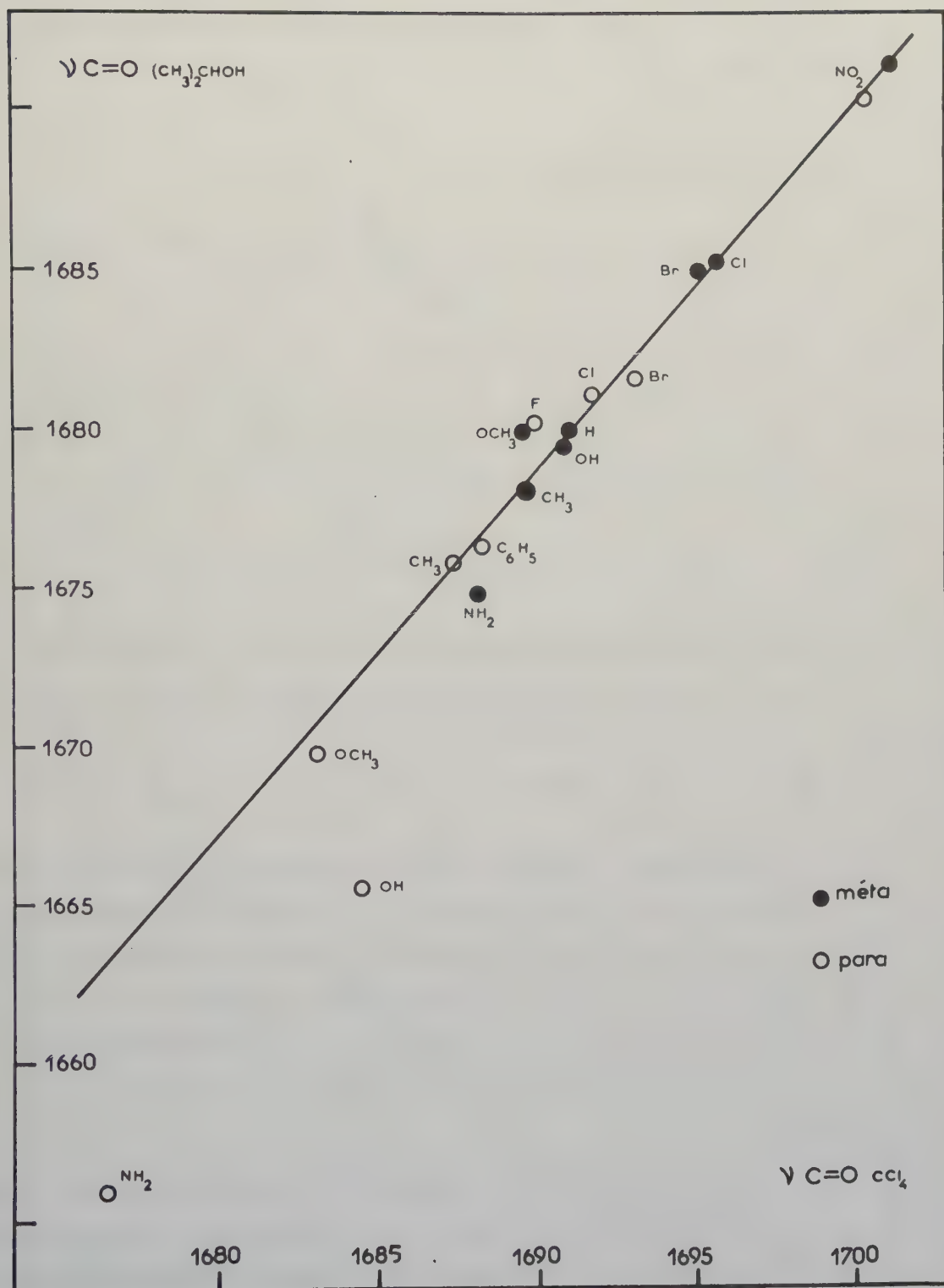


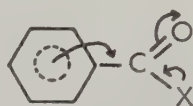
Fig. 19

par formation d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène phénolique et l'hydrogène alcoolique puisque, selon Katritzky, l'interaction du groupe hydroxyle avec les électrons π du phénol augmente d'environ 10 % quand on passe du CCl_4 à l'isopropanol (53).

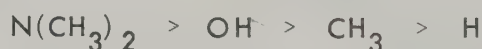
II- LES ACIDES BENZOÏQUES.

Les effets d'un substituant sur les fréquences $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{OH})$ de la molécule monomère d'acide benzoïque doivent tenir compte :

1° - d'un effet mésomère de la liaison carbonyle avec le noyau plus faible que dans l'acétophénone. Une telle déconjugaison due au phénomène de "conjugaison en croix" et attribuée jusqu'alors à la non-additivité des effets mésomères des deux substituants C_6H_5 et X des molécules $\text{C}_6\text{H}_5\text{COX}$ (15)

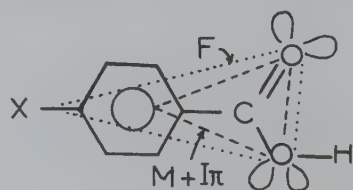


provient selon Guihéneuf (56) de l'effet inductif π du substituant X sur l'effet mésomère du phényle et augmente bien dans l'ordre du pouvoir inductif π du substituant c'est-à-dire :



Effectivement lorsque l'on compare les fréquences $\nu(\text{C=O})$ des acétophénones et des acides benzoïques (fig. 20) cette déconjugaison se manifeste par des effets inductoélectromères plus faibles des substituants p-NH_2 , OCH_3 , C_6H_5 , F, Cl et Br dans les acides. Remarquons encore que la liaison C=O des acides est moins sensible aux effets polaires que celle des acétophénones puisque la pente de la droite des effets polaires est inférieure à l'unité.

2° - d'une répulsion entre les doublets libres des deux oxygènes. L'importance de cette répulsion se manifeste par la configuration s-cis des acides benzoïques (98) et se traduit par des interactions "triangulaires" substituant $-\text{CO}-\text{OH}$:



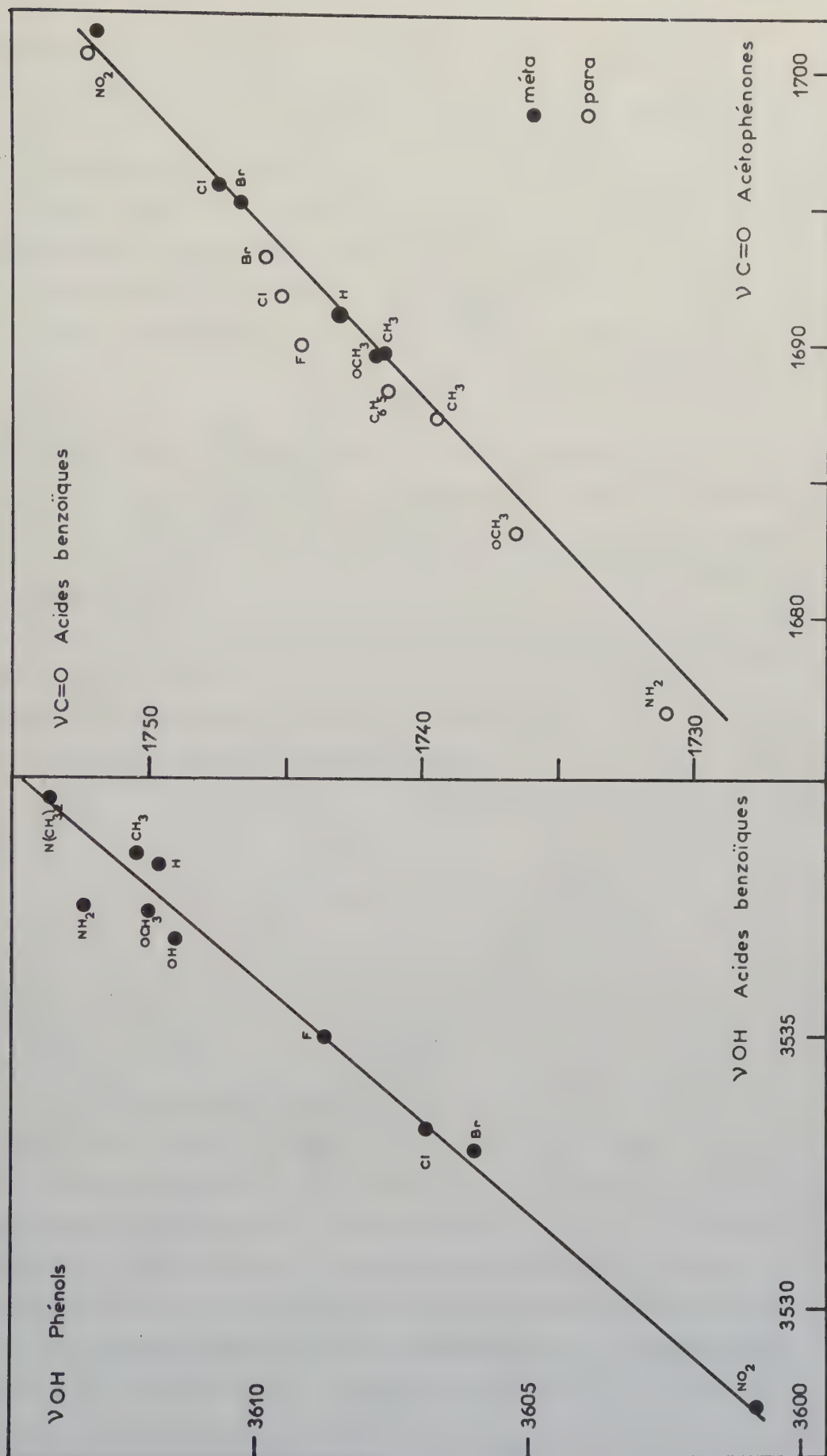
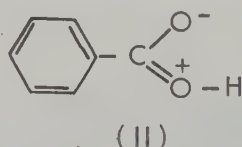
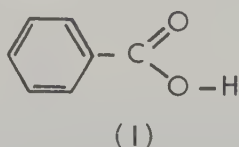


Fig. 20

Fig. 21

Ainsi le potentiel électrostatique dû au dipôle C-X et au multipôle π XC_6H_4 agit sur la liaison C=O comme dans les acétophénones et sur la liaison O-H comme dans les phénols, mais affecte de plus ces deux groupements en modifiant leur interaction mutuelle. Approximativement ce terme supplémentaire doit agir proportionnellement à chacun des deux autres et effectivement on constate sur les fig. 20 et 21 que les substituants méta influencent proportionnellement $\nu(\text{OH})$ des phénols et des acides benzoïques d'une part, $\nu(\text{C=O})$ des acétophénones et des acides d'autre part.

Nous venons de parler de l'influence des effets inductoélectromères du substituant sur $\nu(\text{C=O})$. Ils agissent aussi indirectement sur $\nu(\text{OH})$. La meilleure preuve en est la relation linéaire existant entre $\nu(\text{OH})$ et pKa des acides benzoïques (fig. 22) puisque nous avons montré que des effets non polaires appréciables sont mesurés par le facteur de Hammett, c'est-à-dire par le pKa des acides benzoïques. Ces effets inductoélectromères pourraient provenir de la modification de l'interaction par effets $+I$ π + M du groupe hydroxyle avec la liaison C=O. Il est difficile de prévoir a priori si un substituant tel que p- OCH_3 augmente ou diminue l'effet $+I$ π , c'est-à-dire s'il diminue ou augmente l'effet +M du OH, et favorise la forme mésomère limite I ou la forme II :



Selon Bellamy (77e) c'est la forme II qui est favorisée, mais ceci conduit à une contradiction : dans les phénols les substituants qui stabilisent la forme limite



O-H, mais dans les acides benzoïques ceux qui stabilisent la structure $-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O}^- \\ \text{=O}^+ \end{smallmatrix} -\text{H}$ produisent l'effet inverse. Les travaux récents de Guihéneuf (56) et de Liler (99) montrent qu'en fait l'effet +M du groupe hydroxyle avec la liaison carbonyle est faible ou nul. Dans ce cas les effets inductoélectromères agissant sur $\nu(\text{OH})$ pourraient provenir d'une variation de la répulsion des doublets libres des deux oxygènes par effet inductoélectromère d'un substituant sur l'oxygène du carbonyle. La comparaison des effets de substituant sur les fréquences $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{OH})$ des acides benzoïques montre seulement (fig. 23) que les

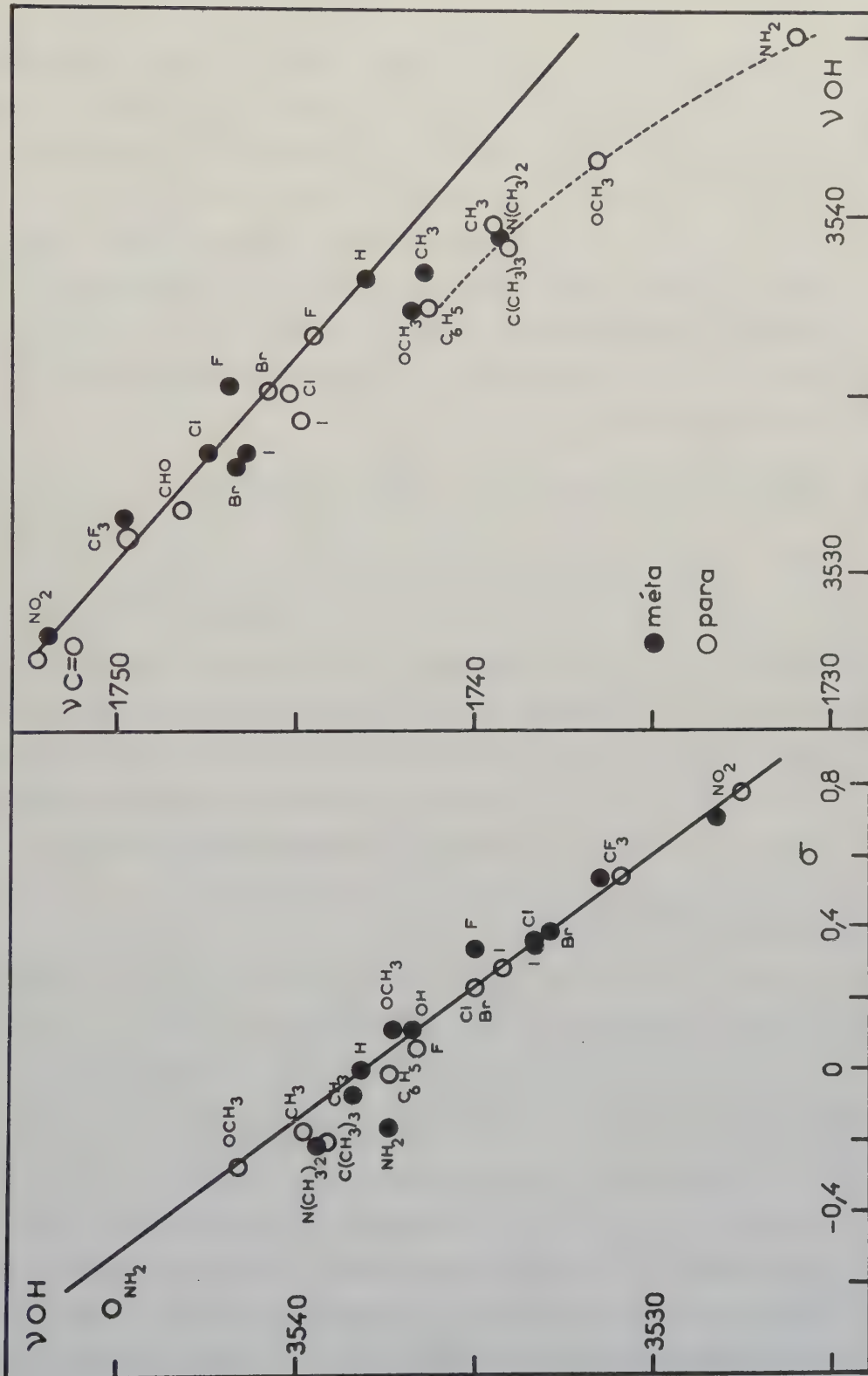


Fig. 23

Fig. 22

effets inductoélectromères des substituants $p\text{-NH}_2$, OCH_3 , CH_3 , $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ et C_6H_5 sont beaucoup moins importants sur $\nu(\text{OH})$ que sur $\nu(\text{C=O})$.

Revenons sur la linéarité $\nu(\text{OH}) - pK_a$ de la fig. 22. Elle permet de confirmer le point primordial suivant : les $\delta \Delta G^\circ$ des équilibres de dissociation des acides benzoïques mesurent bien uniquement des effets électroniques internes. Seuls dévient les points $m\text{-}$ et $p\text{-NH}_2$, $m\text{-N}(\text{CH}_3)_2$, $m\text{-F}$ et $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ sur les 23 substituants étudiés. Il paraît d'ailleurs certain que l'écart des deux premiers substituants provient de la différence du milieu de mesure des deux phénomènes, comme l'a montré l'étude de l'influence des solvants CCl_4 et $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ sur les effets de substituant dans les acétophénones (fig. 19).

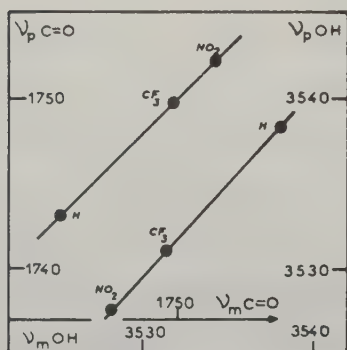


Fig. 24

Enfin la relation linéaire trouvée pour les vibreurs $\nu(\text{C=O})$ et $\nu(\text{OH})$ entre les effets des substituants H , $m\text{-CF}_3$, $m\text{-NO}_2$ et H , $p\text{-CF}_3$, $p\text{-NO}_2$ (fig. 24) confirme que la relation existant entre σ_m et σ_p pour les substituants $-I \pi$ (voir 1ère partie) n'est pas due, comme le supposait Katritzky (53), à l'élimination des effets mésomères entre $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ dans l'équilibre de dissociation des acides benzoïques.

III— LES BENZOPHENONES.

Les effets de substituant sur la fréquence $\nu(\text{C=O})$ des benzophénones sont de même nature que dans les acétophénones. Toutefois l'interaction du groupe carbonyle avec les électrons π d'un noyau n'est plus perturbée comme dans l'acétophénone ou l'acide benzoïque. En effet les substituants phényles possèdent un faible effet $I \pi$ et leurs effets $+M$ s'additionnent dans la benzophénone. Seule la non-planéité de celle-ci doit expliquer que son coefficient de diffusion Raman $k^d(\text{C=O})$ (qui mesure l'effet mésomère des noyaux avec la liaison carbonyle) soit inférieur à deux fois celui du benzaldéhyde (100). Il n'est donc pas étonnant d'observer une courbure régulière sur le diagramme $\nu(\text{C=O})$ benzophénones en fonction de $\nu(\text{C=O})$ acides benzoïques (fig. 25), c'est-à-dire des effets inductoélectromères plus importants de tous les substituants para $+I \pi + M$ dans les benzophénones.

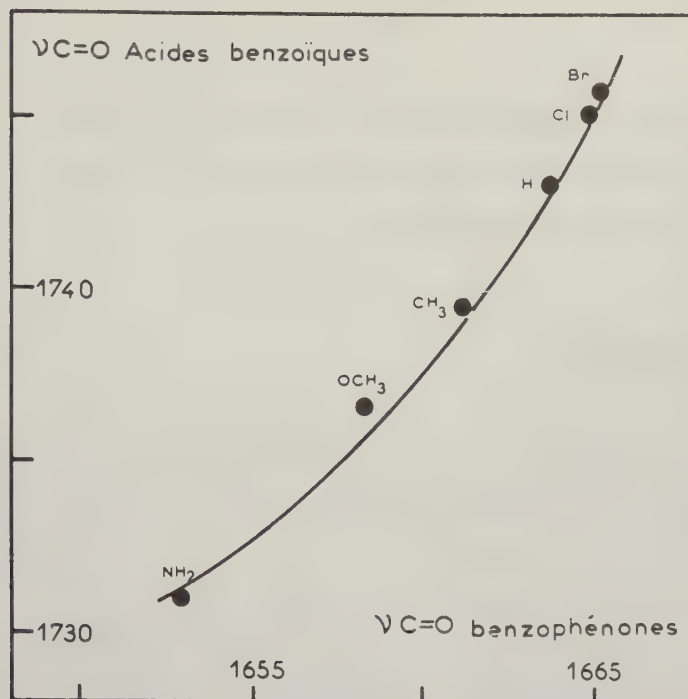


Fig. 25

IV — LES BENZONITRILES.

Dans les nitriles, il semble que les effets de substituant agissent sur $\nu(C\equiv N)$ surtout indirectement en modifiant le couplage existant entre les vibreurs voisins $\nu(C-C)$ et $\nu(C\equiv N)$ (77f). Nous remarquerons sans les expliquer les faits suivants :

- 1° — le substituant $m-CH_3$ agit comme un attracteur d'électrons
- 2° — le substituant $m-NO_2$ attire beaucoup plus les électrons que $p-NO_2$.
- 3° — comme dans les acétophénonnes, il existe une relation linéaire approximative entre la basicité du doublet libre de l'azote, mesurée par le déplacement $\Delta \nu(OH)$ du vibreur νOH du phénol associé par liaison hydrogène avec le benzonitrile, et la fréquence $\nu(C\equiv N)$ (fig. 26).

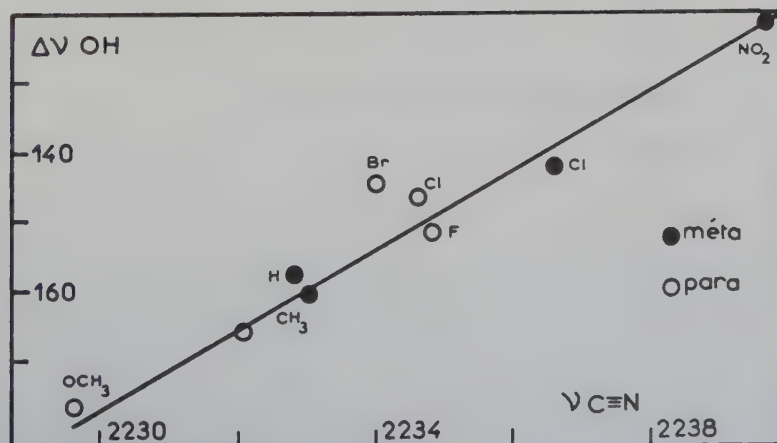
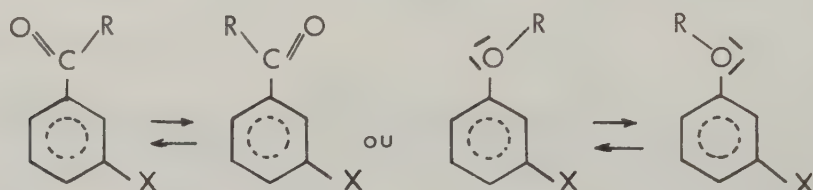


Fig. 26

4° - à la différence de la liaison $C=O$, selon Orville-Thomas (76e) la diminution du caractère ionique de la liaison $C\equiv N$ affaiblit la constante de force de cette liaison.

V - REMARQUES.

1° - Nous n'avons pas envisagé dans ces deux derniers chapitres la possibilité d'existence pour les substituants méta, d'une isomérisation rotationnelle du type



Il semble en effet que dans les anisoles, aucune forme ne soit stabilisée. Dans les dérivés carbonylés les résultats obtenus varient quantitativement et même qualitativement selon la technique et le solvant utilisés (voir l'article récent de Katritzky (101).

2° - Dans les molécules $XC_6H_4CH_2Y$ étudiés ($Y=OH, NH_2, CN, COOH$) les effets de substituant sont purement polaires et ont déjà été décrits à propos des phénols, des anilines et des acides benzoïques. Dans l'alcool benzylique la liaison OH est associée intramoléculairement sur le nuage π , et les bandes $\nu(OH)$ libres et associées se recouvrent partiellement, aussi n'avons-nous étudié que le vibreur $\nu(OH)$ lié au dioxanne par voie intermoléculaire. Dans les acides phénylacétiques nous n'avons pu, même à très forte dilution, pointer de façon précise $\nu(C=O)$ du monomère. En effet les constantes d'équilibre d'autoassociation de ces acides sont plus fortes que celles des acides benzoïques (102). Aussi avons-nous mesuré $\nu(C=O)$ du dimère.

TROISIEME PARTIE

FREQUENCES DE GROUPE ET
FACTEURS DE HAMMETT.

Depuis les premiers travaux de Flett (103), de nombreux auteurs ont tenté de relier les fréquences de groupe de divers vibrateurs fixés sur un noyau aromatique aux facteurs de Hammett, à l'aide des équations $\nu = \rho\sigma + \nu^0$. Le lecteur trouvera la bibliographie de ce sujet dans la mise au point de Rao (1962) (104) et dans l'important ouvrage de Bellamy (1968) (77). Depuis lors, en ce qui concerne les molécules que nous étudions ne sont parus que quelques travaux dûs à Peltier (86) pour les anilines, Exner (105) pour les benzonitriles et De Roos (106) pour les benzophénones.

Toutefois les corrélations $\nu - \sigma$ n'ont été obtenues qu'avec les facteurs σ et σ^- de Hammett ou σ^+ de Brown. A notre connaissance aucun travail, même partiel, n'a porté sur les relations entre fréquences de groupe et facteurs de Taft-Ehrenson, Exner, Dewar, Yukawa, Thiroit ou Swain. Nous nous proposons dans cette dernière partie de combler cette lacune et d'atteindre un double objectif :

1° - établir dans un but analytique des corrélations générales et précises qui permettront par simple mesure d'une fréquence de groupe de déterminer la position du substituant dans une molécule de structure indéterminée ou d'évaluer de nouvelles constantes de substituant et dans ce domaine un important travail reste à faire puisque chaque échelle ne porte en moyenne que sur une vingtaine de substituants. Pour éviter les difficultés d'éta-lonnage, nous avons analysé le déplacement $\nu - \nu_0$ de la fréquence par rapport à la molécule non substituée, plutôt que ν , en fonction de σ .

2° - tester, en rapport avec la première partie, la signification électronique des diverses échelles σ par une méthode physique d'investigation rapide et précise, possédant sur les méthodes chimiques (constantes de vitesse et d'équilibre) l'avantage d'étudier la molécule isolée dans son état électronique fondamental et dans un solvant "apolaire".

Toutes les corrélations ont été calculées par la méthode des moindres carrés sous la forme

$$v - v^0 = B_0 + \sum_{i=1}^{i \leq 3} B_i X_i$$

Cette méthode fournit :

- les coefficients de régression B_0 et B_i
- le coefficient de corrélation multiple R
- la valeur F du test de Fisher
- les écarts-types S' et S de $v - v_0$ pris l'un par rapport à la régression, l'autre par rapport à la moyenne $\overline{v - v_0}$:
- les écarts-types SB_i des coefficients B_i
- les valeurs T_i du test de Student
- les coefficients r des corrélations pouvant exister entre les divers paramètres X_i .

Les résultats des calculs sont consignés dans les tableaux XI à XXI. Dans l'appendice II on rappelle la signification des paramètres R , F , S , T et r .

TABLEAU XI - ν (OH) PHENOLS P-SUBSTITUTES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-0,75	-17,12			0,9503	112	2,293	7,074	0,65	1,62			-1,2	-10,6			14
σ_p^+	-0,07	-12,63			0,9799	338	1,484	7,184	0,43	0,69			-0,2	-18,4			16
$\sigma^H \Delta \sigma_q$	-1,10	-3,86	5,58		0,9892	206	1,134	7,016	0,54	0,22	0,44		-2	-17,7	12,8		12
F M'	-1,66	-7,23	-2,91		0,9554	58	2,271	7,074	1,13	1,78	0,57		-1,5	-4,1	-5,1		14
F' M'	-2,04	-6,70	-2,19		0,9521	53	2,352	7,074	1,11	1,75	0,46		-1,8	-3,8	-4,7		14
q' σ_R^0	-1,67	-13,77	-25,72		0,9815	144	1,487	7,141	0,78	2,03	1,86		-2,1	-6,8	-13,8		14
q' σ_R	-0,07	-14,31	-13,41		0,9808	139	1,514	7,141	0,75	1,79	1		-0,1	-8	-13,8		14
F R	-1,65	-8,38	-18,98		0,9547	57	2,288	7,074	1,14	1,78	2,62		-1,4	-4,7	-7,2		14
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,24	-4,98	-8,03		0,8504	8	2,003	3,297	1,11	3,07	2,20		-0,2	-1,6	-3,7		9
F R _d R _o	-0,41	-6,72	-13,56	-40,61	0,9733	60	1,852	7,074	1,04	1,58	2,97	8,57	-0,4	-4,3	-4,6	-4,7	14
q' $\sigma_{Rd}^0 \sigma_{Ro}^0$	-0,86	-12,32	-21,37	-36,76	0,9858	114	1,370	7,141	0,85	2,05	3,05	6,62	-1	-6	-7	-5,6	14
q' $\sigma'_R \sigma''_R$	-0,11	-14,40	-13,56	-13,14	0,9808	84	1,588	7,141	0,90	2,19	2,10	3,31	-0,1	-6,6	-6,4	-6,4	14

ν (OH) PHENOLS M-SUBSTITUTES

σ_m	0,09	-13,51			0,9604	119	1,129	3,864	0,41	1,24			0,2	-10,9			12
$\sigma^H \Delta \sigma_q$	-0,65	-2,47	1,40		0,9724	95	0,939	3,702	0,46	0,20	0,32		-1,4	-12,6	4,4		14
F M	-0,32	-7,33	-0,33		0,9658	56	1,090	3,762	0,68	1,01	0,26		-0,5	-7,2	-1,3		11
F' M'	-0,36	-7,27	-0,12		0,9646	53	1,110	3,762	0,69	1,02	0,22		-0,5	-7,1	-0,6		11
q' σ_R^0	-0,29	-12,42	-7,05		0,9678	74	1,026	3,718	0,56	1,47	1,14		-0,5	-8,4	-6,2		13
q' σ_R	-0,44	-12,53	-5,23		0,9585	57	1,161	3,718	0,66	1,48	0,93		-0,7	-8,5	-5,6		13
F R	-0,32	-7,75	-5,21		0,9657	55	1,093	3,762	0,68	1,02	1,16		-0,5	-7,6	-4,5		11
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,39	-9,60	-2,82		0,9511	28	0,991	2,779	0,71	1,73	0,80		-0,6	-5,5	-3,5		9
F R _d R _o	-0,20	-7,64	-4,85	-7,04	0,9661	33	1,160	3,762	0,82	1,14	1,72	6,14	-0,2	-6,7	-2,8	-1,1	11
q' $\sigma_{Rd}^0 \sigma_{Ro}^0$	-0,25	-12,38	-6,92	-7,45	0,9678	44	1,081	3,718	0,76	1,63	0,21	0,55	-0,3	-7,6	-3,4	-1,4	13

TABLEAU XII - ν (OH...N $\equiv$ C-CH₃) PHENOLS P-SUBSTITUTES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-3,22	-85,09			0,9843	310	5,406	29,180	1,77	4,83			-1,8	-17,6			12
σ_p^-	-2,29	-57,41			0,9920	621	3,852	29,180	1,28	2,30			-1,8	-24,9			12
$\sigma^H \Delta \sigma_1$	-0,34	-18,30	21,17		0,9956	454	3,057	29,262	1,49	0,64	1,24		-2,3	-28,5	17,1		11
F M	-5,00	-40,90	-13,03		0,9868	167	5,229	29,180	2,70	4,12	1,57		-1,9	-9,93	-8,3		12
F' M'	-7,18	-37,92	-9,73		0,9807	113	6,301	29,180	3,08	4,69	1,48		-2,3	-8,08	-6,6		12
$\sigma_1 \sigma_R^\circ$	-5,24	-74,93	-108,88		0,9901	199	4,592	29,230	2,62	6,43	7,29		-2	-11,7	-14,9		11
$\sigma_1' \sigma_R'$	0,94	-74,57	-56,10		0,9910	218	4,386	29,230	2,38	5,36	3,60		0,4	-13,9	-15,6		11
F R	-4,99	-46,33	-89,06		0,9864	162	5,308	29,180	2,74	4,17	7,81		-1,8	-11,1	-11,4		12
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-1,08	-40,57	-36,18		0,8799	9	6,668	11,862	3,86	10,85	12,94		-0,3	-3,7	-2,8		8
F R $\sigma \sigma_a$	-2,89	-42,44	-73,76	-127,34	0,9891	121	5,034	29,180	2,99	4,81	13,10	28,03	-1	-8,8	-5,6	-4,5	12
$\sigma_1 \sigma_R^\circ \sigma_a^\circ$	-3,80	-69,55	-94,95	-138,10	0,9916	137	4,517	29,230	2,88	7,93	14,3	26,95	-1,3	-8,8	-6,6	-5,1	11
$\sigma_1' \sigma_R' \sigma_a' -$	-0,68	-85,48	-71,38	-34,22	0,9952	241	3,419	29,230	1,96	6,06	6,77	9,24	-0,4	-14,1	-10,5	-3,7	11

ν (OH...N $\equiv$ C-CH₃) PHENOLS M-SUBSTITUTES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_m	1,87	-75,56			0,9849	258	3,847	20,92	1,58	4,70			1,19	-16			10
$\sigma^H \Delta \sigma_1$	-0,88	-13,95	6,16		0,9950	344	2,380	20,92	1,35	0,54	0,95		-0,6	-25,9	6,5		10
F M	0,15	-44,13	-1,43		0,9931	216	2,675	19,81	1,78	2,59	0,70		0,9	-17,1	-2		9
F' M'	0,14	-43,91	-0,26		0,9930	212	2,704	19,81	1,80	2,60	0,57		0,8	-16,9	-0,5		9
$\sigma_1 \sigma_R^\circ$	-0,39	-71,73	-37,56		0,9930	247	2,805	20,92	1,72	4,10	3,77		-0,2	-17,5	-10		10
$\sigma_1' \sigma_R'$	-0,57	-72,62	-28,38		0,9856	119	4,016	20,92	2,52	5,29	3,84		-0,2	-13,7	-7,4		10
F R	1,51	-46,46	-28,26		0,9930	212	2,702	19,81	1,80	2,64	3,43		0,8	-17,6	-8,2		9
$\sigma' \Delta \sigma^+$	0,18	-60,01	-14,67		0,9806	62	3,663	15,79	2,64	6,50	3,16		0,1	-9,2	-4,6		8

TABLEAU XIII - ν (OH...O)  O) PHENOLS P-SUBSTITUES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
Q _p	-8,23	-101,53			0,9932	349	6,922	36,46	2,03	5,44			-4,0	-18,7			14
Q _p ^H	-5,65	-69,19			0,9979	563	5,967	36,40	1,75	2,97			-3,2	-23,7			16
σ ^H Δσ _p	-5,72	-23,59	26,37		0,9947	424	4,224	37,27	2,04	0,97	1,63		-2,8	-27,2	16,2		12
F M	-6,19	-55,47	-13,18		0,9855	185	6,729	36,46	3,34	5,20	1,56		-1,9	-10,7	-8,5		14
F' M'	-9,08	-51,35	-9,63		0,9784	123	9,189	36,46	3,85	5,99	1,49		-2,4	-8,6	-6,5		14
Q _p Q _R ⁰	-5,44	-99,88	-122,72		0,9885	234	5,874	35,68	3,15	9,20	7,41		-1,7	-12,1	-16,6		14
Q _p ' Q _R '	1,92	-97,60	-65,11		0,9874	214	6,143	35,68	3,16	7,49	4,11		0,6	-13	-15,8		14
F R	-6,21	-61,54	-96,98		0,9854	185	6,740	36,46	3,35	5,24	7,51		-1,9	-11,7	-12,9		14
σ' Δσ ⁺	-3,58	-56,80	-46,18		0,9193	16	7,776	17,11	4,29	12,47	10,29		-0,8	-4,6	-4,5		9
Q _p Q _R ⁰ Q _R ⁰	-4,78	-98,06	-118,12	-133,39	0,9886	144	6,125	35,68	3,79	10,01	15,27	31,53	-1,3	-9,8	-7,7	-4,2	14
Q _p ' Q _R ' Q _R '	-1,78	-113,41	-87,40	-31,38	0,9947	309	4,202	35,68	2,38	6,69	6,68	9,60	-0,7	-16,9	-13,1	-3,3	14
F R _p R ₀	-4,10	-56,85	-84,31	-141,61	0,9879	135	6,450	36,46	3,52	6,00	11,47	32,26	-1,2	-9,5	-7,4	-4,4	14

ν (OH...O)



O) PHENOLS M-SUBSTITUES

σ_m	1,21	-96,91	6,80		0,9783	201	5,685	26,04	2,32	6,84	1,72		0,5	-14,2		11
σ_m^H	-1,19	-18,26	-1,13		0,9830	143	4,989	24,81	2,51	1,11	1,29		-0,5	-16,4	4	13
$F^H M'$	2,12	-57,90	0,23		0,9825	97	5,179	24,50	3,31	5,00	1,29		0,6	-11,6	-0,9	10
$F^H M'$	2,05	-57,72			0,9837	105	4,991	24,50	3,18	4,80	1,00		0,6	-12	0,2	10
σ'_m	1,24	-95,83	-40,68		0,9848	144	4,797	24,96	2,67	6,99	5,62		0,5	-13,7	-7,2	12
σ'_m	0,32	-94,98	-32,76		0,8907	113	5,399	24,96	3,12	7,10	4,66		0,1	-13,4	-7	12
$F^H R$	2,13	-60,78	-32,93		0,9822	96	5,213	24,50	3,34	5,10	6,19		0,6	-11,9	-5,3	10
$\sigma'_m \Delta\sigma^+$	-1,62	-80,12	-20,24		0,9974	97	3,951	21,10	2,84	7,01	3,41		-0,6	-11,4	-5,9	8
$F^H R$	-1,01	-65,92	-47,86	25,01	0,9924	131	3,692	24,50	2,61	4,03	6,84	2,09	-0,4	-16,3	-7	10
$\sigma'_m \sigma'_m$	-0,87	-98,51	-49,03	-16,22	0,9865	97	4,793	24,96	3,39	7,47	10	24,9	-0,3	-13,2	-4,9	12

TABLEAU XIV - ν_s (NH₂) ANILINES P-SUBSTITUES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-1,92	28,47			0,9788	274	2,181	10,22	0,68	1,72			-2,8	16,5			14
$\sigma_H \Delta \sigma_1$	-0,97	5,74	-8,13		0,9707	73	2,694	10,13	1,58	0,60	1,06		-0,6	9,6	-7,7		12
σ_p^-	-2,13	19,68			0,9591	138	2,988	10,14	0,95	1,68			-2,2	11,7			14
F M	0,83	10,10	5,14		0,9899	268	1,577	10,22	0,89	1,37	0,36		0,9	7,4	14,2		14
F' M'	1,57	9,01	3,89		0,9857	189	1,870	10,22	0,98	1,51	0,34		1,6	6	11,5		14
$\sigma_1 \sigma_R^o$	0,77	19,03	40,01		0,9914	317	1,439	10,14	0,79	2,00	1,84		1	9,5	21,8		14
$\sigma_1' \sigma_R'$	-1,28	19,97	21,70		0,9739	110	2,485	10,13	1,28	3,01	1,66		-1	6,6	13,1		15
F R	0,81	11,94	32,35		0,9893	252	1,623	10,22	0,92	1,43	1,73		0,9	8,4	18,7		14
$\sigma' \Delta \sigma^+$	1,23	9,77	21,43		0,9322	166	2,822	6,59	1,88	5,03	3,80		0,7	1,9	5,6		8
F R _D R _a	1,02	12,38	33,58	28,40	0,9896	157	1,679	10,22	1,03	1,70	2,98	7,82	1	7,3	11,2	3,6	14
$\sigma_1' \sigma_R^o \sigma_R^a$	1,54	21,34	45,58	26,47	0,9840	277	1,261	10,14	0,78	2,08	3,12	8,69	2	10,3	14,6	4	14
$\sigma_1' \sigma_R' \sigma_R^a$	-0,04	25,89	30,03	8,13	0,9875	144	1,799	10,13	1,00	2,77	2,70	4,11	-0,04	9,3	11,1	2	15

ν_s (NH₂) ANILINES M-SUBSTITUES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_m	-0,29	15,15			0,9519	96	1,107	3,45	0,53	1,54			0,6	9,8			12
$\sigma_H \Delta \sigma_1$	-0,14	2,71	-0,03		0,9844	141	0,669	3,45	0,39	0,16	0,27		-0,4	16,7	-0,1		12
F M	-0,22	9,38	-0,32		0,9579	50	1,09	3,45	0,68	1,03	0,27		-0,2	9,4	-0,3		12
F' M'	-0,23	9,37	-0,43		0,9604	53	1,061	3,45	0,66	0,99	0,21		-0,4	9,4	-0,2		12
$\sigma_1 \sigma_R^o$	-0,11	15,72	3,78		0,9785	101	0,785	3,45	0,46	1,17	1,10		-0,2	13,4	3,4		12
$\sigma_1' \sigma_R'$	-0,09	15,18	3,39		0,9720	77	0,895	3,45	0,53	1,23	1,03		-0,2	12,4	3,3		12
F R	-0,23	9,71	2,62		0,9586	51	1,084	3,45	0,67	1,03	1,26		-0,3	9,4	2,1		12
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,03	14,29	1,17		0,9852	66	0,673	3,21	0,49	1,24	0,91		-0,1	11,5	1,3		7
F R _D R _a	-0,32	9,55	2,12	4,38	0,9591	31	1,143	3,45	0,77	1,20	2,07		-0,4	8	1	0,8	12
$\sigma_1' \sigma_R^o \sigma_R^a$	-0,21	15,42	3,08	5,59	0,9790	61	0,824	3,45	0,54	1,43	2,09	4,61	-0,4	10,8	1,5	1,2	12

TABLEAU XV - ν_a (NH₂) ANILINES P-SUBSTITUES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-3,30	40,31			0,9680	178	3,023	14,64	1,20	3,02			-2,8	13,4			14
$\sigma^H \Delta \sigma_i$	-1,46	7,93	-11,91		0,9764	92	3,405	14,25	2,00	0,75	1,33		-0,7	10,5	-8,9		12
σ_p^-	-3,75	27,93			0,9616	147	4,102	14,36	1,30	2,30			-2,9	12,1			14
$F' M'$	1,00	13,64	7,46		0,9828	156	2,935	14,64	1,66	2,56	0,67		0,6	5,3	11,1		14
σ_i	2,02	12,15	5,65		0,9790	127	3,247	14,64	1,71	2,63	0,59		1,2	4,6	9,6		14
$\sigma_i' \sigma_R$	0,91	25,49	57,38		0,9923	351	1,938	14,36	1,06	2,70	2,47		0,9	9,4	23,2		14
$\sigma_i' \sigma_R$	-1,85	27,00	31,64		0,9761	121	3,407	14,51	1,75	4,13	2,28		-1,1	6,5	13,9		15
$\sigma_i' \sigma_R$	0,98	16,27	46,48		0,9821	150	2,993	14,64	1,70	2,63	3,19		0,6	6,2	14,6		14
$\sigma_i' \Delta \sigma^+$	1,30	11,01	29,06		0,9168	132	4,249	8,99	2,83	7,58	5,72		0,5	1,5	5,1		8
$\sigma_i' \sigma_R$	0,98	16,28	46,51		0,9821	91	3,139	14,64	1,93	3,18	5,57	14,62	0,5	5,1	8,3	3,2	14
$\sigma_i' \sigma_R$	1,61	27,63	62,52		0,9934	248	1,883	14,36	1,17	3,10	4,66	10	1,4	8,9	13,4	4,5	14
$\sigma_i' \sigma_R$	-0,31	33,88	41,31		0,9851	120	2,819	14,51	1,57	4,35	4,23	6,45	-0,2	7,8	9,8	2,5	15

ν_a (NH₂) ANILINES M-SUBSTITUES

σ_m	0,14	19,26			0,9643	133	1,200	4,32	0,57	1,67			0,2	11,5			12
$\sigma^H \Delta \sigma_i$	-0,34	3,42	-0,06		0,9893	208	0,696	4,32	0,41	0,17	0,28		-0,8	20,3	-0,2		12
$F' M'$	-0,60	12,02	-0,45		0,9722	78	1,119	4,32	0,70	1,05	0,28		-0,8	11,4	-1,6		12
$F' M'$	-0,59	11,99	-0,58		0,9742	83	1,079	4,32	0,67	1,01	0,21		-0,9	11,9	-2,7		12
$\sigma_i' \sigma_R$	-0,35	19,91	4,76		0,9873	174	0,760	4,32	0,45	1,13	1,06		-0,8	17,6	4,5		12
$\sigma_i' \sigma_R$	-0,34	19,23	4,23		0,9811	116	0,924	4,32	0,55	1,26	1,06		-0,6	15,2	4,5		12
$\sigma_i' \sigma_R$	-0,59	12,43	3,13		0,9728	79	1,109	4,32	0,69	1,05	1,29		-0,9	11,8	2,4		12
$\sigma_i' \Delta \sigma^+$	-0,25	17,90	1,45		0,9883	85	0,745	4,00	0,54	1,38	1,01		-0,5	13	1,4		7
$\sigma_i' \sigma_R$	-0,60	12,42	3,10		0,9728	47	1,175	4,32	0,79	1,23	2,13	5,80	-0,8	10	1,5	0,6	12
$\sigma_i' \sigma_R$	-0,38	19,85	4,61		0,9873	103	0,805	4,32	0,53	1,39	2,04	4,51	-0,7	14,2	2,3	1,1	12

TABLEAU XVI - ν (C=O) ACETOPHENONES P-SUBSTITUEES

	B _O	B ₁	B ₂	B ₃	F	R	S'	S	SB _O	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T _O	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-2,17	16,13			179	0,9784	1,418	6,465	0,45	1,21			-4,8	13,4			10
σ_p^+	0,17	10,48			226	0,9827	1,269	6,465	0,44	0,70			0,4	15			10
$\sigma^H \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_2$	-0,63	2,64	-3,23	-1,63	106	0,9907	1,076	6,465	0,73	0,33	0,53	0,30	-0,9	8	-6,1	-5,4	10
F M	-1,33	6,90	2,65		90	0,9812	1,416	6,465	0,90	1,25	0,37		-1,5	5,5	7,1		10
F' M'	-0,93	6,51	1,99		103	0,9835	1,327	6,465	0,79	1,09	0,27		-1,2	6	7,3		10
F ⁺ M ⁺	-0,30	6,02	1,55		561	0,9973	0,563	6,682	0,41	0,54	0,09		-0,7	11,1	17,3		9
σ_1^O	-1,30	13,13	23,37		50	0,9667	1,875	6,465	1,18	2,68	2,95		-1,1	4,9	7,9		10
$\sigma_1' \sigma_1^R$	-1,64	17,29	17,28		96	0,9923	1,374	6,465	0,80	1,76	1,51		-0,2	9,8	11,4		10
ΣR	-1,29	7,87	17,57		94	0,9819	1,390	6,465	0,88	1,23	1,73		-1,5	6,4	10,2		10
$\sigma^O \sigma^R$	-0,83	12,77	7,82		106	0,9839	1,308	6,465	0,85	1,94	1,76		-1	6,6	4,4		10
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,56	8,62	13,27		52	0,9723	1,414	5,243	0,94	2,41	1,43		-0,6	3,6	9,3		9

ν (C=O) ACETOPHENONES M-SUBSTITUEES

σ_m	-1,10	14,75			91	0,9686	1,177	4,383	0,50	1,55			-2,19	9,54			8
σ_m^+	-0,87	14,86			121	0,9800	1,018	4,667	0,46	1,35			-1,90	11			7
$\sigma^H \Delta \sigma_1$	-0,06	2,67	-1,68		193	0,9936	0,587	4,383	0,39	0,143	0,30		-0,2	18,6	-5,7		8
F M	-0,07	7,25	0,58		75	0,9837	0,934	4,383	0,68	0,91	0,27		0,1	7,9	2,1		8
F' M'	-0,07	7,25	0,29		74	0,9835	0,939	4,383	0,68	0,92	0,22		0,1	7,9	1,3		8
F ⁺ M ⁺	-0,11	7,74	0,20		71	0,9861	0,949	4,667	0,73	0,98	0,16		-0,2	7,9	1,3		7
σ_1^O	-0,10	12,89	9,62		203	0,9939	0,572	4,383	0,41	0,93	0,96		0,2	13,9	10		8
$\sigma_1' \sigma_1^R$	0,12	13,62	7,16		79	0,9846	0,907	4,383	0,62	1,26	1,07		0,2	10,8	6,7		8
ΣR	-0,07	7,74	6,50		75	0,9838	0,930	4,383	0,68	0,91	1,23		0,1	8,5	5,3		8
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,07	10,75	4,10		40	0,9757	0,778	2,899	0,57	1,54	0,81		-0,1	7	5,1		7

TABLEAU XVII - ν (C=O) ACIDES BENZOÏQUES P-SUBSTITUÉS

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-1,36	14,83			0,9859	346	1,009	5,741	0,30	0,60			-4,6	18,6			12
σ_p^+	0,57	10,12			0,9864	360	0,989	5,741	0,29	0,53			2	18,9			12
$\sigma^H \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_2$	-0,60	2,66	-2,41	-1,63	0,9964	414	0,558	5,702	0,29	0,14	0,25	0,16	-2	18,7	-9,7	-10,2	13
F_M	-0,97	7,10	2,30		0,9876	178	0,997	5,741	0,53	0,80	0,27		-0,2	8,9	8,5		12
$F^+ M'$	-0,66	6,74	1,70		0,9886	193	0,957	5,741	0,48	0,72	0,20		-1,4	9,3	8,4		12
$F^+ M^+$	-0,89	7,22	1,11		0,9966	652	0,525	5,741	0,32	0,44	-0,08		-2,8	16,4	14,5		12
$\sigma'_1 \sigma'_R$	-1,34	13,92	19,61		0,9682	60	1,650	5,900	0,99	2,33	2,55		-1,4	6	7,7		11
$\sigma'_1 \sigma'_R$	-1,43	17,26	14,96		0,9829	114	1,215	5,900	0,69	1,50	1,35		-2,1	11,5	11,1		11
ΣR	-0,99	8,04	15,58		0,9875	177	0,999	5,741	0,53	0,79	1,28		-1,9	10,1	12,2		12
$\sigma'_1 \Delta \sigma^+$	-0,84	11,60	12,32		0,9922	189	0,687	4,766	0,38	1,05	0,75		-2,2	11	16,3		9
$\sigma^\circ \sigma^\pm \sigma^\circ$	-0,55	13,23	6,66		0,9966	592	0,548	5,979	0,29	0,66	0,71		-1,9	20	9,4		11
$\Sigma R_d R_g$	-0,65	8,70	17,27	5,82	0,9917	159	0,865	5,741	0,49	0,76	1,40	5,00	-1,3	11,4	12,4	1,2	12
$\sigma'_1 \sigma_{Rd}^+ \sigma_{Rd}^+$	-0,58	17,36	25,77	-4,94	0,9888	103	1,050	5,900	0,66	1,77	2,37	7,07	-0,9	9,8	10,9	-0,7	11

ν (C=O) ACIDES BENZOÏQUES M-SUBSTITUÉS

σ_m	-0,99	13,90			0,9687	122	1,047	3,977	0,45	1,26			-2,2	11			10
σ_m^+	-1,06	13,82			0,9805	174	0,742	3,534	0,40	1,05			-2,7	13,2			9
$\sigma^H \Delta \sigma_1$	-0,48	2,54	-1,29		0,9912	197	0,595	3,977	0,36	0,13	0,26		-1,3	19,6	-5		10
F_M	0	6,95	0,83		0,9851	98	0,702	3,534	0,49	0,68	0,24		0	10,2	3,5		9
$F^+ M'$	0	6,93	0,51		0,9867	111	0,663	3,534	0,46	0,64	0,18		0	10,8	2,8		9
$F^+ M^+$	-0,22	7,14	0,31		0,9937	235	0,458	3,534	0,35	0,45	0,09		-0,6	16	3,5		9
$\sigma'_1 \Delta \sigma^+$	-0,30	10,28	3,72		0,9857	68	0,665	3,220	0,48	1,18	0,61		-0,6	8,7	6,1		7
ΣR	-0,01	7,48	7,63		0,9858	104	0,685	3,534	0,47	0,67	1,12		0	11,2	6,8		9
$\sigma'_1 \sigma_R^\circ$	-0,12	12,22	8,66		0,9916	205	0,585	3,977	0,38	0,86	0,90		-0,3	14,2	9,6		10
$\sigma'_1 \sigma_R^\circ$	-0,09	12,82	6,36		0,9853	116	0,771	3,977	0,50	0,99	0,79		-0,2	12,9	8		10
$\sigma'_1 \sigma_{Rd}^\circ \sigma_{Rd}^\circ$	-0,09	12,31	8,83	7,91	0,9916	118	0,530	3,977	0,44	1,04	1,36	4,12	-0,2	11,9	6,5	1,9	10
$\Sigma R_d R_g$	-0,02	7,47	7,59	7,78	0,9858	58	0,750	3,534	0,56	0,85	2,02	5,06	0	8,7	3,8	1,5	9

TABLEAU XVIII - ν (OH) ACIDES BENZOÏQUES P-SUBSTITUÉS

	B _O	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S _E	S _D	SB _O	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T _O	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-0,67	-12,25			0,9947	930	0,508	4,700	0,15	0,40			-4,5	-30,5			12
σ_p^+	-2,24	-8,13			0,9686	152	1,226	4,700	0,36	0,66			-6,2	-12,3			12
$\sigma_H \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_2$	-0,90	-2,62	2,77		0,9947	291	0,559	4,709	0,29	0,14	0,25	0,16	-3,1	-18,4	11,1		13
F M	-0,75	-6,23	-1,76		0,9927	307	0,625	4,700	0,33	0,50	0,17		-2,2	-12,5	-10,3		12
F' M'	-0,11	-5,82	-1,31		0,9895	211	0,750	4,700	0,38	0,57	0,16		-2,8	-10,3	-8,2		12
F ⁺ M ⁺	-0,54	-6,59	-0,77		0,9897	215	0,744	4,700	0,46	0,62	0,11		-1,2	-10,5	-7,1		12
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,55	-8,08	-8,23		0,9851	99	0,644	3,249	0,36	0,99	0,71		-1,5	-8,2	-11,6		9
F R	-0,72	-6,99	-12,25		0,9924	292	0,640	4,700	0,34	0,51	0,82		-2,1	-13,7	-14,9		12
$\sigma'_1 \sigma'_R$	-0,39	-12,27	-16,14		0,9940	328	0,597	4,865	0,36	0,84	0,92		-1,1	-14,5	-17,5		11
$\sigma'_1 \sigma'_R$	-0,26	-14,88	-12,03		0,9950	399	0,542	4,865	0,31	0,67	0,60		-0,8	-22,3	-20		11
$\sigma^o \sigma^+ - \sigma^o$	-0,65	-12,08	-3,61		0,9940	332	0,593	4,860	0,31	0,72	0,76		-2,1	-16,9	-4,7		11
$\sigma'_1 \sigma'_{Hd} \sigma'_{Rd}$	-0,63	-13,36	-18,09	-8,36	0,9970	381	0,453	4,865	0,29	0,76	1,02	3,05	-2,2	-17,5	-17,7	-2,7	11
F R ₁ R ₂	-0,69	-6,92	-12,06	-13,33	0,9925	175	0,675	4,700	0,38	0,60	1,09	3,90	-1,8	-11,6	-11,1	-3,4	12

ν (OH) ACIDES BENZOÏQUES M-SUBSTITUÉS

	B _O	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S _E	S _D	SB _O	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T _O	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_m	-0,75	-11,58			0,9565	107	1,027	3,356	0,37	1,12			-2	-10,4			12
σ_m^+	-0,76	-11,41			0,9520	77	1,080	3,325	0,47	1,30			-1,6	-8,8			10
$\sigma_H \Delta \sigma_1$	-1,17	-2,10	0,99		0,9705	73	0,894	3,356	0,53	1,79	0,37		-2,2	-11,8	2,7		12
F M	-0,92	-6,54	-0,14		0,9506	38	1,120	3,227	0,75	1,04	0,29		-1,2	-6,3	-0,5		11
F' M'	-0,95	-6,48	0,02		0,9483	36	1,145	3,227	0,77	1,06	0,24		-1,2	-6,1	-0,1		11
F ⁺ M ⁺	-0,23	-7,17	0,14		0,9558	37	1,108	3,325	0,84	1,08	0,18		-0,3	-6,6	0,8		10
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,44	-8,93	-1,50		0,9376	22	0,919	2,288	0,56	1,61	0,74		-0,7	-5,6	-2		9
F R	-0,91	-6,99	-3,77		0,9510	38	1,115	3,227	0,75	1,03	1,29		-1,2	-6,7	-2,9		11
$\sigma'_1 \sigma'_R$	-1,06	-11,06	-6,00		0,9724	78	0,866	3,356	0,56	1,25	1,18		-1,9	-8,8	-5,1		12
$\sigma'_1 \sigma'_R$	-0,99	-11,19	-4,13		0,9575	50	1,070	3,360	0,69	1,33	0,98		-1,4	-8,4	-4,2		12
F R ₁ R ₂	-0,48	-6,25	-2,14	-14,06	0,9674	34	0,976	3,227	0,70	0,97	1,43	5,67	-0,7	-6,5	-1,5	-2,5	11
$\sigma'_1 \sigma'_{Hd} \sigma'_{Rd}$	-0,72	-10,20	-4,41	-14,27	0,9797	64	0,788	3,356	0,55	1,25	1,43	5,01	-1,3	-8,2	-3,1	-2,8	12

TABLEAU XIX - ν (C=O) BENZOPHENONES P-SUBSTITUEES

	B ₀	B ₁	B ₂	B ₃	F	R	S'	S	S ₀ ^o	S _{B1}	S _{B2}	S _{B3}	T ₀	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-1,42	14,25			102	0,9762	1,125	4,741	0,47	1,41			-3	10,1			7
σ_p^+	0,17	8,29			616	0,9944	0,471	4,152	0,21	0,33			0,8	24,8			9
$\sigma^o \sigma^+ - \sigma^o$	-0,09	8,35	7,77		438	0,9966	0,396	4,152	0,20	0,91	0,49		0,4	10,4	16,3		9
$\sigma^H \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_2$	0,14	0,15	0,44	-2,60	310	0,9979	0,383	4,428	0,23	0,57	1,00	0,36	0,6	0,3	0,4	-7,2	8
$F \ M$	-0,04	4,70	2,61		832	0,9989	0,294	4,741	0,21	0,34	0,09		0,2	13,8	30,7		7
$F' \ M'$	-0,03	4,69	1,90		834	0,9988	0,284	4,741	0,21	0,34	0,07		0,2	13,8	28		7
$F^+ M^+$	-0,07	4,47	1,11		265	0,9972	0,454	4,687	0,35	0,56	0,09		-0,2	7,9	14,7		6
$\sigma' \Delta \sigma^+$	-0,07	6,78	11,22		339	0,9956	0,449	4,152	0,24	0,75	0,44		-0,3	9,1	25,4		9
$\overline{F} \ R_o$	-0,05	5,53	16,23		696	0,9986	0,311	4,741	0,23	0,38	0,47		0,2	14,4	34,9		7
$\sigma'_1 \sigma'_R$	0,20	12,02	24,42		100	0,9901	0,814	4,741	0,60	1,65	1,82		0,3	7,3	13,4		7
$\sigma'_1 \sigma'_R$	-0,30	13,95	16,02		110	0,9911	0,775	4,741	0,54	1,47	1,12		-0,6	9,5	14,3		7

TABLEAU XX - ν (C $\equiv$ N) BENZONITRILES P-SUBSTITUES

	B _O	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB _O	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T _O	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_p	-0,25	7,51			0,9458	59	1,146	3,303	0,38	0,97			-0,6	7,7			9
σ_p^+	0,89	4,93			0,9591	81	0,999	3,303	0,36	0,55			2,5	9			9
$\sigma^H \Delta \sigma_1 \Delta \sigma_2$	0,22	1,07	-0,68	-1,08	0,9795	39	0,841	3,303	0,62	0,26	0,42	0,24	0,4	4,1	-1,6	-4,5	9
F M	-0,15	3,64	1,11		0,9453	25	1,244	3,303	0,90	1,17	0,35		-0,2	3,1	3,1		9
F' M'	-0,17	3,66	0,77		0,9475	26	1,220	3,303	0,88	1,14	0,28		-0,2	3,2	2,8		9
F ⁺ M ⁺	0,28	3,34	0,66		0,9777	54	0,858	3,456	0,66	0,85	0,14		0,4	3,9	4,7		8
$\sigma^O \Delta \sigma^+$	0,47	5,86	3,83		0,9615	37	1,048	3,303	0,73	1,59	1,46		0,6	3,7	2,6		9
$\sigma' \Delta \sigma^+$	0,18	6,14	6,45		0,9635	32	0,939	2,964	0,68	1,65	0,97		0,3	3,7	6,6		R
F R	-0,14	4,09	7,67		0,9460	26	1,236	3,303	0,90	1,16	1,61		-0,2	3,5	4,8		9
$\sigma_1 \sigma_R^O$	-0,49	7,28	9,49		0,9115	15	1,568	3,303	1,09	2,34	2,52		-0,4	3,1	3,8		9
$\sigma_1' \sigma_R'$	-0,28	8,56	7,60		0,9445	25	1,253	3,303	0,84	1,66	1,44		-0,3	5,2	5,3		9

ν (C $\equiv$ N) BENZONITRILES M-SUBSTITUES

	B _O	B ₁	B ₂	B ₃	R	F	S'	S	SB _O	SB ₁	SB ₂	SB ₃	T _O	T ₁	T ₂	T ₃	N
σ_m	-0,43	9,05			0,9947	187	0,414	3,286	0,27	0,66			1,6	13,7			4
σ_m^+	0,37	9,36			0,9926	133	0,489	3,286	0,32	0,81			1,2	11,5			4
$\sigma^H \Delta \sigma_1$	0,46	1,63	-0,40		0,9937	40	0,636	3,286	0,44	0,19	0,56		1,1	8,7	-0,7		4
F M	0,32	5,43	-0,20		0,9954	54	0,545	3,286	0,44	0,72	0,51		0,7	7,6	-4		4
F' M'	0,32	5,43	-0,27		0,9955	55	0,542	3,286	0,44	0,71	0,40		0,7	7,6	-0,7		4
F ⁺ M ⁺	0,36	5,41	0		0,9930	36	0,670	3,286	0,57	0,79	0,32		0,6	6,8	0		4
F R	0,31	5,64	1,31		0,9956	56	0,534	3,286	0,43	0,65	0,25		0,7	8,7	0,5		4
$\sigma_1 \sigma_R^O$	0,50	8,77	3,48		0,9920	31	0,720	3,286	0,52	1,30	2,68		1	6,7	1,3		4
$\sigma_1' \sigma_R'$	0,56	8,90	3,40		0,9906	26	0,777	3,286	0,54	1,24	2,73		1	7,2	1,2		4

TABLEAU XXI - C₆H₅CH₂Y

Y = NH₂ ν_a (NH₂)

	B ₀	B ₁	R	F	S'	S	SB ₀	SB ₁	T ₀	T ₁	N
σ	0,88	9	0,9733	36	0,745	2,651	0,39	1,54	2,2	6	4
σ ⁿ	0,15	12,02	0,9991	1089	0,139	2,651	-0,08	0,36	1,8	33	4
σ ^o	0,30	11,00	0,9944	178	0,342	2,651	0,199	0,825	1,5	13,3	4
σ ^o _γ	-0,02	11,78	0,9978	460	0,214	2,651	0,131	0,549	1,4	21,4	4

Y = COOH ν (OH)

σ	-0,34	-6,60	0,9414	47	0,813	2,230	0,308	0,966	-1,1	-6,8	8
σ ⁿ	-0,08	-7,50	0,9779	131	0,503	2,230	0,199	0,654	-0,4	-11,5	8
σ ^o	-0,16	-7,30	0,9747	114	0,538	2,230	0,210	0,683	-0,8	-10,7	8
σ ^o _γ	0	-7,45	0,9704	97	0,582	2,230	0,234	0,757	0	-9,8	8

Y = COOH ν (CO) du dimère

σ	0,12	4,46	0,9127	25	0,492	1,098	0,188	0,893	0,7	5	7
σ ⁿ	-0,04	5,50	0,9471	44	0,386	1,098	0,153	0,833	-0,3	6,6	7
σ ^o	0,02	5,10	0,9433	40	0,399	1,098	0,156	0,802	0,1	6,4	7
σ ^o _γ	-0,1	5,15	0,9162	26	0,482	1,098	0,195	1,007	-0,5	5,1	7

Y = OH ν (OH...O  O) (*)

σ	0,01	-22,22	0,9744	150	1,882	7,897	0,719	1,812	0	-12,3	10
σ ⁿ	0,91	-24,26	0,9871	305	1,340	7,897	0,540	1,390	1,7	-17,5	10
σ ^o	0,91	-23,37	0,9851	262	1,442	7,897	0,582	1,444	1,6	-16,2	10
σ ^o _γ	1,7	-24,89	0,9799	193	1,671	7,897	0,711	1,791	2,4	-13,9	10

(*) Concentration en dioxanne : 1 M.

Y = C≡N ν (C≡N)

σ	0,33	3,61	0,7573	3	0,785	0,981	0,393	2,202	0,8	1,6	4
σ ⁿ	0,15	4,32	0,6416	1	0,922	0,981	0,490	3,652	0,3	1,2	4
σ ^o	0,03	4,48	0,8466	5	0,640	0,981	0,351	1,991	-0,1	2,2	4
σ ^o _γ	-0,12	4,30	0,8711	6	0,590	0,981	0,350	1,912	-0,4	2,5	4

CHAPITRE I

LES FACTEURS σ , σ^- ET σ^+

Nous reprenons ici certaines corrélations établies par d'autres auteurs mais : (i) avec un nombre de substituants plus élevé (26 substituants méta et para pour le phénol, alors que Baker en utilise 17, Stone et Thompson 15), (ii) sur nos propres mesures, (iii) en considérant distinctement les séries méta et para.

A première vue les corrélations obtenues avec σ_m et σ_p sont bonnes puisque le coefficient de corrélation (C.C.) le plus bas vaut 0,9458 (benzonitriles para) et le plus élevé 0,9947 (acides benzoïques ν_{OH} para). σ_m fournit curieusement des C.C. inférieurs à σ_p (fig. 27) dans le cas des anilines, des acétophénones et des acides benzoïques. On en déduit que ce facteur ne peut mesurer uniquement des effets polaires, ou encore que les charges développées en méta par les groupements NH_2 , $COCH_3$ et $COOH$ ne sont pas négligeables. D'ailleurs σ_m^+ améliore par rapport à σ_m les C.C. obtenus à partir des fréquences $\nu(CO)$ des acétophénones et des acides benzoïques.

Toutefois une analyse statistique plus rigoureuse montre qu'un C.C. $R = 0,9503$, obtenu à partir de $\nu(OH)$ des phénols et σ_p , correspond à des écarts-type $S' \approx 2,3$ et $SB_1 = 1,62 \text{ cm}^{-1}$, soit, pour le seuil de confiance 95 %, à des incertitudes respectives sur les fréquences ou sur la pente de 5 et $3,5 \text{ cm}^{-1}$. Aussi conçoit-on la nécessité de faire appel à des facteurs σ plus élaborés si l'on veut calculer à priori de façon plus précise une fréquence $\nu(OH)$ de phénol ou

déduire des renseignements électroniques à partir de ρ . Jusqu'à présent les chimistes se tournaient vers les facteurs σ^- et σ^+ . Effectivement le facteur σ^- fournit des C.C. supérieurs dans le cas des phénols, par exemple le C.C. augmente de 0,9503 à 0,9799 pour $\nu(\text{OH})$ libre. Ceci peut d'ailleurs surprendre si l'on se souvient que les effets de solvation jouent un rôle important sur les pK des phénols qui servent principalement à définir σ_p^- , mais confirme en fait les travaux de Cohen (107) selon lesquels le degré de solvation est proportionnel aux effets électroniques des substituants. Toutefois σ_p^- diminue les C.C. des anilines ! Ainsi pour $\nu_s(\text{NH}_2)$ le C.C. tombe de 0,9788 avec σ_p à 0,9591. A l'évidence le facteur σ_p^- n'est donc pas satisfaisant. La même diminution du C.C., de 0,985 à 0,970, se produit avec le paramètre σ^+ et les fréquences $\nu(\text{OH})$ des acides benzoïques. C'est pourquoi nous avons utilisé d'autres paramètres σ que σ^- et σ^+ et la fig. 27 illustre déjà le bien-fondé de notre étude puisque sur 19 C.C. calculés 14 deviennent égaux ou supérieurs à 0,99.

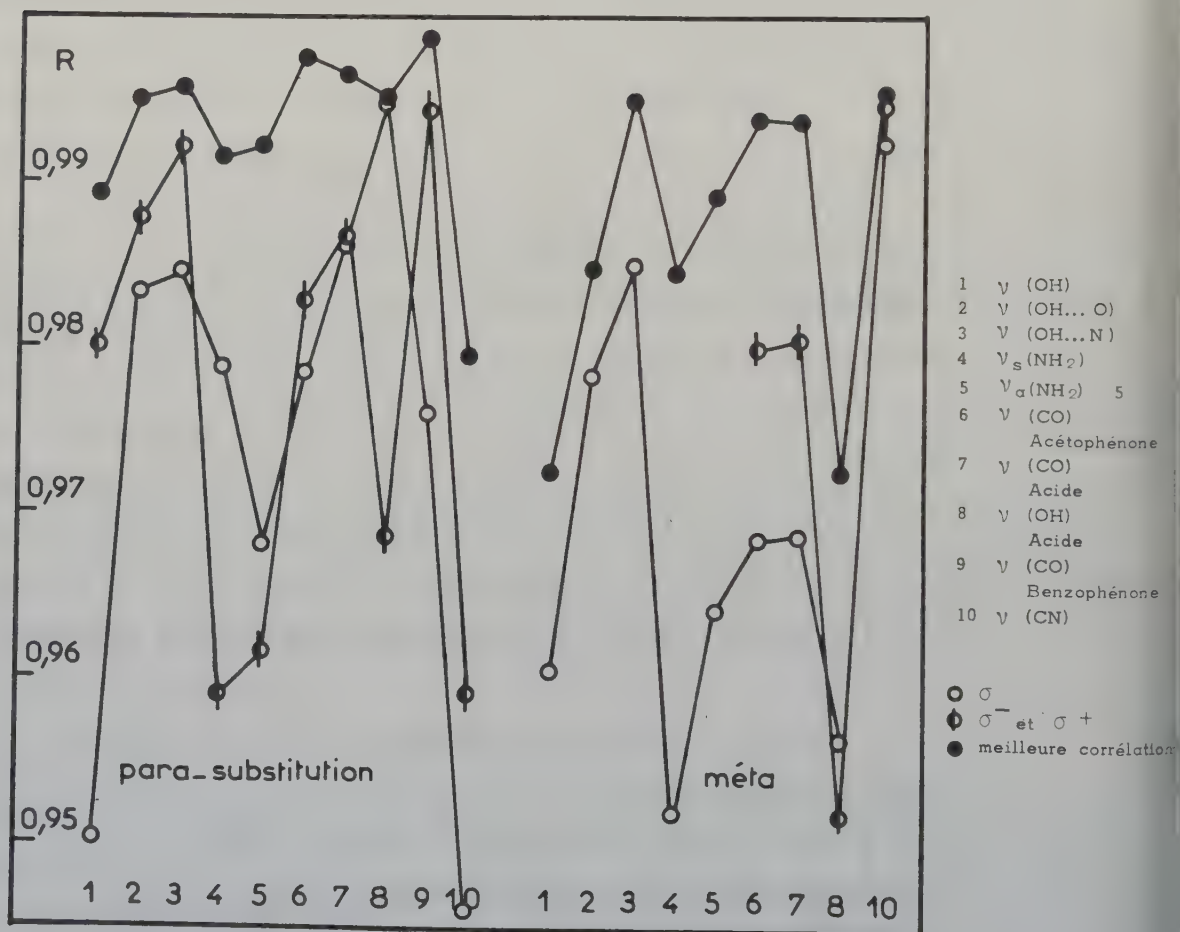


Fig. 27 -

Le procédé d'analyse séparée des facteurs σ_m et σ_p ne se justifie pas si l'on obtient des valeurs voisines pour ρ_m et ρ_p . Adoptons arbitrairement le critère suivant pour juger de la différence existant entre ρ_m et ρ_p : nous la considérons comme significative lorsqu'elle sera supérieure à 10 % du plus grand ρ ; lorsque l'on utilise uniquement σ_m et σ_p on calcule (tableau XXII) une différence significative pour 5 corrélations sur 9, et avec σ_m , σ_p^- et σ_p^+ pour 6 corrélations. Nous pensions pourtant que les facteurs σ_p^- et σ_p^+ définis pour ramener les substituants para écarts sur la droite des substituants méta fourniraient des valeurs ρ_p^- ou ρ_p^+ voisines de ρ_m . Il n'en est rien, particulièrement en ce qui concerne σ_p^- , ce qui pourrait bien déjà justifier les conclusions de Thirot sur l'arbitraire inclus dans σ_p^- .

Tableau XXII

Séries	ρ_m	ρ_p	$\Delta \rho / \rho$	ρ_p^- ou ρ_p^+	$\Delta \rho / \rho$
$\nu(\text{OH})$	- 13,51	- 17,12	21 %	- 12,63	10 %
$\nu(\text{OH} \dots \text{O})$	- 96,91	-101,53	4 %	- 68,19	30 %
$\nu(\text{OH} \dots \text{N})$	- 75,56	- 85,09	11 %	- 57,41	24 %
$\nu(\text{NH}_2)$	15,15	28,47	47 %	19,68	23 %
$\nu_s(\text{NH}_2)$	19,26	40,31	52 %	27,93	31 %
$\nu(\text{C=O})$ Acétophénones	14,75	16,13	9 %	10,48	13 %
Acides benzoïques	13,90	14,83	6 %	10,12	5 %
$\nu(\text{OH})$ Acides benzoïques	- 11,58	- 12,25	5 %	- 8,13	4 %
$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$	9,05	7,51	17 %	4,93	35 %

Indiquons ici la méthode de calcul de la valeur σ inconnue d'un substituant (tel est le cas des substituants m- et p-NHC₆H₅, p-CH₂COOH, m- et p-COOCH₃, p-COC₆H₅, m- et p-CHO étudiés ici). La définition de σ par

$$\sigma = \frac{(\nu - \nu_o) - B_o}{B_1}$$

est en effet erronée car elle correspond à la régression de $\nu - \nu_o$ en σ . Il faut partir de la régression de σ en $\nu - \nu_o$ qui aboutit à des coefficients B'_o et B'_1 différents et à la formule suivante :

$$\sigma = \frac{-B'_o}{B'_1} - \frac{R^2}{B'_1} (\overline{\nu - \nu_o}) + \frac{R^2}{B'_1} (\nu - \nu_o)$$

L'application numérique aux substituants ci-dessus, à partir de la corrélation $\nu - \nu_o = f(\sigma_p)$ obtenue pour les phénols conduit aux valeurs σ de Hammett suivantes : p-NHC₆H₅ (-0,148), p-CH₂COOH (-0,074), p-COOCH₃ (+0,490), p-COC₆H₅ (+0,564), p-COH (+0,649), m-NHC₆H₅ (-0,047), m-COOCH₃ (-0,245) et m-COH (-0,408).

CHAPITRE II

LES FACTEURS σ^o ET σ^n .

LA RELATION DE YUKAWA ET TSUNO.

I — TEST DES ECHELLES σ^o ET σ^n A PARTIR DES COMPOSES $C_6H_5CH_2Y$

Les deux premières parties de ce mémoire ont montré l'avantage du procédé consistant à séparer les effets polaires des effets inductoélectromères. Dans le but de tester les échelles d'effets polaires proposées par Taft (σ^o), Yukawa et Tsuno (σ_y^o) et Wepster (σ^n) nous avons étudié les corrélations existant entre ces échelles ainsi que l'échelle de Hammett et $\nu_a(NH_2)$ de $XC_6H_4CH_2NH_2$, $\nu(OH)$ du monomère et $\nu(CO)$ du dimère des acides $XC_6H_4CH_2COOH$, $\nu(OH)$ de $XC_6H_4CH_2OH$ associé au dioxanne et $\nu(C\equiv N)$ de $XC_6H_4CH_2CN$. Exceptionnellement nous avons considéré ici que les substituants méta et para constituaient une série unique, du fait du faible nombre de composés $XC_6H_4CH_2Y$ disponibles commercialement, et puisque l'hypothèse $\rho_m^o = \rho_p^o$ ne semble pas aussi contraignante que l'hypothèse $\rho_m = \rho_p$ (voir 1ère partie). Les résultats du tableau XXI autorisent les conclusions suivantes :

1° — Pour les 4 phénylacétonitriles étudiés (substituants H, p-F, Cl, OCH_3) les C.C. et les valeurs F et T démontrent que l'intensité du lien existant entre $\nu(C\equiv N)$ et σ , σ^o , σ_y^o ou σ^n est faible, probablement à cause du couplage existant entre $\nu(C-C)$ et $\nu(C\equiv N)$.

2° — Pour les 4 autres séries, les facteurs σ^n , σ^o et σ_y^o améliorent toujours les C.C. et parfois considérablement (de 0,9733 à 0,9991 ; de 0,9414 à 0,9779 ; de 0,9127 à 0,9471 par exemple) par rapport au facteur σ , ce qui

confirme la contribution d'effets inductoélectromères aux facteurs σ_m et σ_p de Hammett. De plus c'est σ^n qui fournit les meilleurs C.C. Les différences sont très faibles et probablement peu significatives, aussi maintenons-nous notre préférence pour σ^o et σ_y^o sur la base de leurs procédés de définition.

3° - Par la suite, il paraît prudent de ne tirer de conclusions qu'à partir des corrélations obtenues pour $\nu_a(\text{NH}_2)$ des benzylamines et $\nu(\text{OH} \dots)$ des alcools benzyliques car elles seules fournissent des C.C. égaux ou supérieurs à 0,98. Les fig. 28 et 29 correspondantes montrent :

- que la valeur σ^o $p\text{-OCH}_3 = -0,15$ de Taft semble meilleure que la valeur $\sigma_y^o = -0,10$;
- que la valeur σ^o $m\text{-NO}_2 = +0,70$ est sous-estimée et qu'on doit lui préférer une valeur $+0,80$.
- que les valeurs σ^o $m\text{-OCH}_3 = +0,06$ (dans les solvants organiques non hydroxylés et dans la plupart des mélanges eau-solvant non hydroxylé) ou σ^o $m\text{-OCH}_3 = +0,13$ (dans l'eau) ne sont pas adaptées au CCl_4 dans lequel on observe un effet légèrement donneur d'électrons de $m\text{-OCH}_3$. Cette remarque correspond d'ailleurs au comportement particulier déjà cité dans la deuxième partie de $m\text{-OCH}_3$ dans l'isopropanol par rapport au CCl_4 .

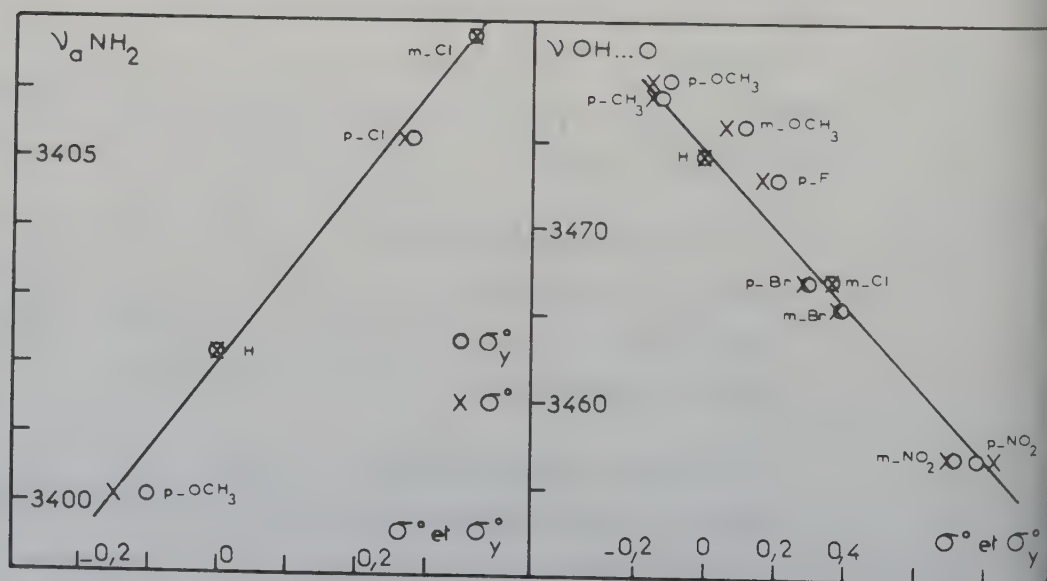


Fig. 28

Fig. 29

II — TEST DES ECHELLES σ^o A PARTIR DE LA MESURE DU POUVOIR ACCEPTEUR DE PROTONS DES COMPOSES XC_6H_5

Plutôt que d'avoir recours aux composés $XC_6H_4CH_2Y$, l'idéal serait évidemment d'étudier directement une propriété de la molécule XC_6H_5 . A la suite des travaux de Drago (108) et de Yoshida (109) nous savons que cela est possible, pour un certain nombre de substituants X, en mesurant le pouvoir accepteur de proton du nuage π aromatique par l'intermédiaire de l'abaissement de fréquence subi par le vibreur $\nu(OH)$ du phénol fixé par liaison hydrogène sur le noyau (nous avons préféré le m-chlorophénol qui conduit à des valeurs $\Delta\nu(OH) = \nu(OH) \text{ libre} - \nu(OH) \text{ associé}$ plus importantes, sans que l'on perde en précision sur le pointé de la bande associée qui s'élargit peu). Drago relie $\Delta\nu(OH)$ à σ_p et Yoshida à $(\sigma_m + \sigma_p)/2$, ou à $\Sigma\sigma_p$ et $\Sigma(\sigma_m + \sigma_p)/2$ si le noyau est polysubstitué. Constatons immédiatement qu'il est préférable d'utiliser σ_p^o et $\Sigma(\sigma_m^o + \sigma_p^o)/2$ et retenons les facteurs σ^o et σ_y^o .

La fig.30 (i) montre qu'une relation excellente existe entre $\Delta\nu(OH)$ et σ_y^o grâce aux substituants $N(CH_3)_2$, $C(CH_3)_3$, C_2H_5 et C_6H_5 , (ii) confirme qu'une valeur $\sigma_y^o = -0,15$ semble mieux adaptée au substituant $p-OCH_3$, et (iii) indique que la valeur $\sigma_y^o = +0,083$ du substituant SCH_3 est incorrecte. La droite de la fig.30 permet de redéterminer les σ_y^o de ces substituants ainsi que ceux inconnus jusqu'alors de $C\equiv CH$, $(CH_2)_nCH_3$ (avec $n=2,3$ et 4), $CHCH_3C_2H_5$ et $NHCH_3$, et de même les valeurs $\Sigma\sigma_y^o$ correspondant aux polysubstitutions. A partir de celles-ci on vérifie l'additivité des effets de deux substituants, qu'ils soient en ortho, méta ou para l'un de l'autre. En ortho aucun effet stérique n'est apparent puisque :

$$\Delta\nu(OH) \begin{cases} p-BrC_6H_4CH_3 \\ p-OCH_3C_6H_4CH_3 \\ p-C_2H_5C_6H_4C_2H_5 \end{cases} \approx \Delta\nu(OH) \begin{cases} o-BrC_6H_4CH_3 \\ o-OCH_3C_6H_4CH_3 \\ o-C_2H_5C_6H_4C_2H_5 \end{cases}$$

Si une valeur σ_y^o est inconnue dans la bisubstitution, elle se calculera grâce à l'existence de la règle d'additivité. On trouve ainsi $\sigma_y^o = +0,29$ et $+0,26$ pour le brome et l'iode. La première valeur est en bon accord avec la valeur $\sigma_y^o = +0,30$ déjà déterminée. Ceci indique que dans les bromobenzènes étudiés, le site de fixation du m-chlorophénol est le nuage π et non l'atome de brome (voir à ce propos 110 ; il est difficile de vérifier la relation $\Delta\nu(OH) - \sigma_p^o$

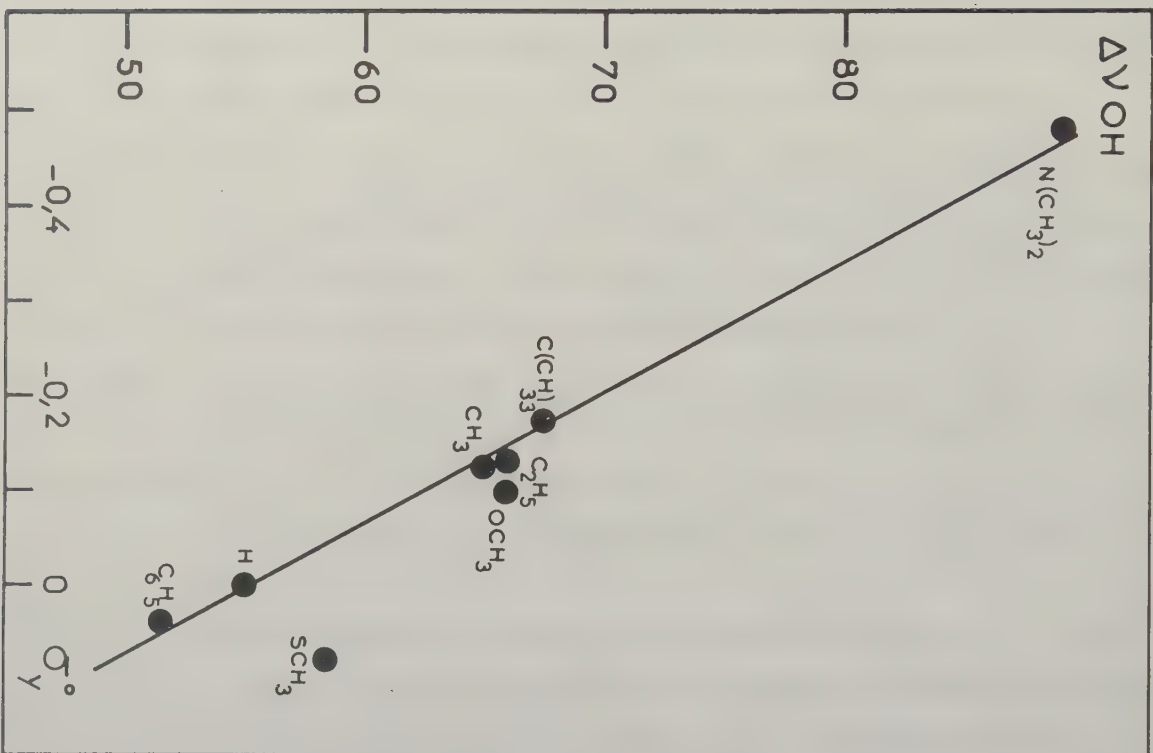


Fig. 30

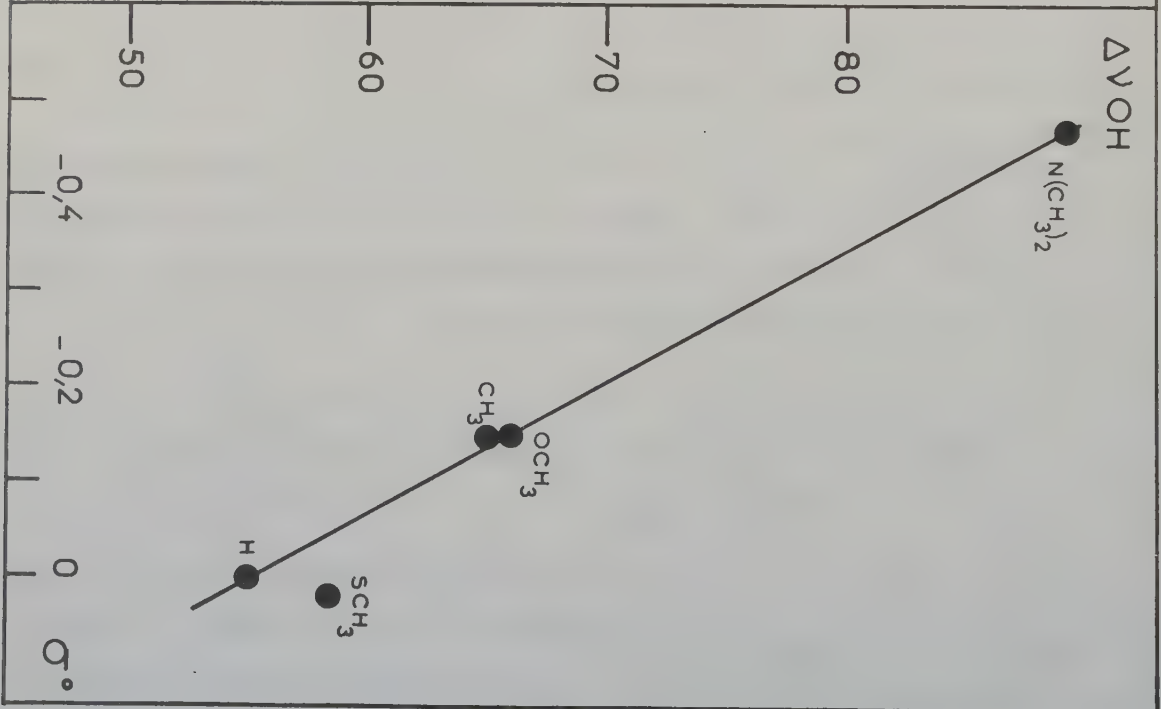


Fig. 31

pour le chloro-, bromo-, iodo- ou fluorobenzène car bandes libres et associées se recouvrent). Les déviations à l'additivité des effets de substituant dues aux effets inductifs π prévues par Murrell (25) ne sont pas apparentes pour une bisubstitution mais le deviennent pour une tri-, tétra- et hexasubstitution avec des CH_3 , pour lesquels nous avons avancé l'hypothèse qu'ils n'agissaient sur les électrons π que par effet $+I\pi$. Tous ces résultats sont rassemblés dans le tableau XXIII.

Tableau XXIII

Substituant	σ_y^O (1)	σ_y^O (2)	Substituant	$\Sigma \sigma_y^O$ (1)	$\Sigma \sigma_y^O$ (3)
$\text{C}\equiv\text{CH}$	+ 0,23		o-Br, CH_3	+ 0,17	+ 0,17
C_6H_5	+ 0,055	+ 0,039	p-Br, CH_3	+ 0,145	
SCH_3	- 0,04	+ 0,083	p-I, CH_3	+ 0,145	
CH_3	- 0,13	- 0,124	m-I, CH_3	+ 0,12	- 0,275
CH_2CH_3	- 0,145	- 0,131	o- CH_3 , OCH_3	- 0,255	
$(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	- 0,145		m- CH_3 , OCH_3	- 0,27	
OCH_3	- 0,145	- 0,100	p- CH_3 , OCH_3	- 0,27	- 0,290
$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	- 0,15		p- C_2H_5 , C_2H_5	- 0,290	
$(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	- 0,15		o- C_2H_5 , C_2H_5	- 0,285	
$\text{CHCH}_3\text{C}_2\text{H}_5$	- 0,16		p- CH_3 , CH_3	- 0,275	- 0,260
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	- 0,165	- 0,174	m- CH_3 , CH_3	- 0,275	
NHCH_3	- 0,43		o- CH_3 , CH_3	- 0,275	
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	- 0,46	- 0,48	1, 3, 5 (CH_3) ₃	- 0,425	- 0,39
			1, 2, 3 (CH_3) ₃	- 0,440	
			1, 2, 4 (CH_3) ₃	- 0,440	
			1, 2, 4, 5 (CH_3) ₄	- 0,565	- 0,52
			$(\text{CH}_3)_6$	- 0,87	- 0,78

(1) Valeur lue sur la droite de la fig.30.

(2) Valeur déterminée par Yukawa.

(3) Valeur prévue par la règle d'additivité.

Nous avons entrepris la même étude avec les facteurs σ^O de Taft. Les résultats sont illustrés par la fig.31 et consignés dans le tableau XXIV.

Tableau XXIV

Substituant	σ^o (1)	σ^o (2)	Substituant	$\Sigma \sigma^o$ (1)	$\Sigma \sigma^o$ (3)
$C \equiv CH$	+ 0,22		α -Br, CH_3	+ 0,165	+ 0,15
C_6H_5	+ 0,05	0	p-Br, CH_3	+ 0,135	
SCH $_3$	- 0,05	+ 0,02	p-I, CH_3	+ 0,135	
CH_3	- 0,14	- 0,15	m-I, CH_3	+ 0,11	+ 0,13
CH_2CH_3	- 0,15		o- CH_3 , OCH $_3$	- 0,26	
$(CH_2)_2CH_3$	- 0,15		m- CH_3 , OCH $_3$	- 0,275	
OCH $_3$	- 0,15	- 0,15	p- CH_3 , OCH $_3$	- 0,275	- 0,29
$(CH_2)_3CH_3$	- 0,16		p- C_2H_5 , C_2H_5	- 0,295	
$(CH_2)_4CH_3$	- 0,16		o- C_2H_5 , C_2H_5	- 0,290	
CHCH $_3C_2H_5$	- 0,165		p- CH_3 , CH_3	- 0,285	- 0,30
C(CH $_3$) $_3$	- 0,17		m- CH_3 , CH_3	- 0,285	
NHCH $_3$	- 0,440		o- CH_3 , CH_3	- 0,285	
N(CH $_3$) $_2$	- 0,470	- 0,47	1, 3, 5, (CH $_3$) $_3$	- 0,435	- 0,28
			1, 2, 3, (CH $_3$) $_3$	- 0,450	
			1, 2, 4, (CH $_3$) $_3$	- 0,450	
			1, 2, 4, 5, (CH $_3$) $_4$	- 0,580	- 0,42
			(CH $_3$) $_6$	- 0,885	

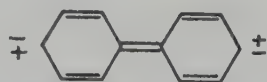
(1) valeur lue sur la droite fig.31

(2) valeur déterminée par Taft

(3) valeur prévue par la règle d'additivité.

La précision de la corrélation $\Delta \nu(OH) - \sigma_p^o$ est meilleure et les déductions précédentes sont confirmées. Remarquons encore à partir des valeurs de Taft :

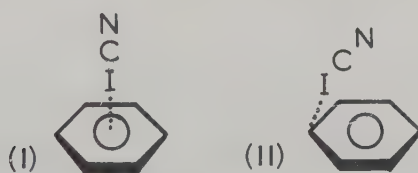
- que l'effet attracteur d'électrons de C_6H_5 mesuré par la valeur $\sigma_p^o = + 0,05$ correspond à l'appauvrissement en électrons π de chaque noyau du fait des formules limites :



- que l'effet polaire total de SCH $_3$, égal à -0,05, correspond, puisque les effets inductifs σ et de champ de SCH $_3$ sont attracteurs d'électrons, à un effet donneur d'électrons π , et donc à une influence non prédominante des orbitales d du soufre.

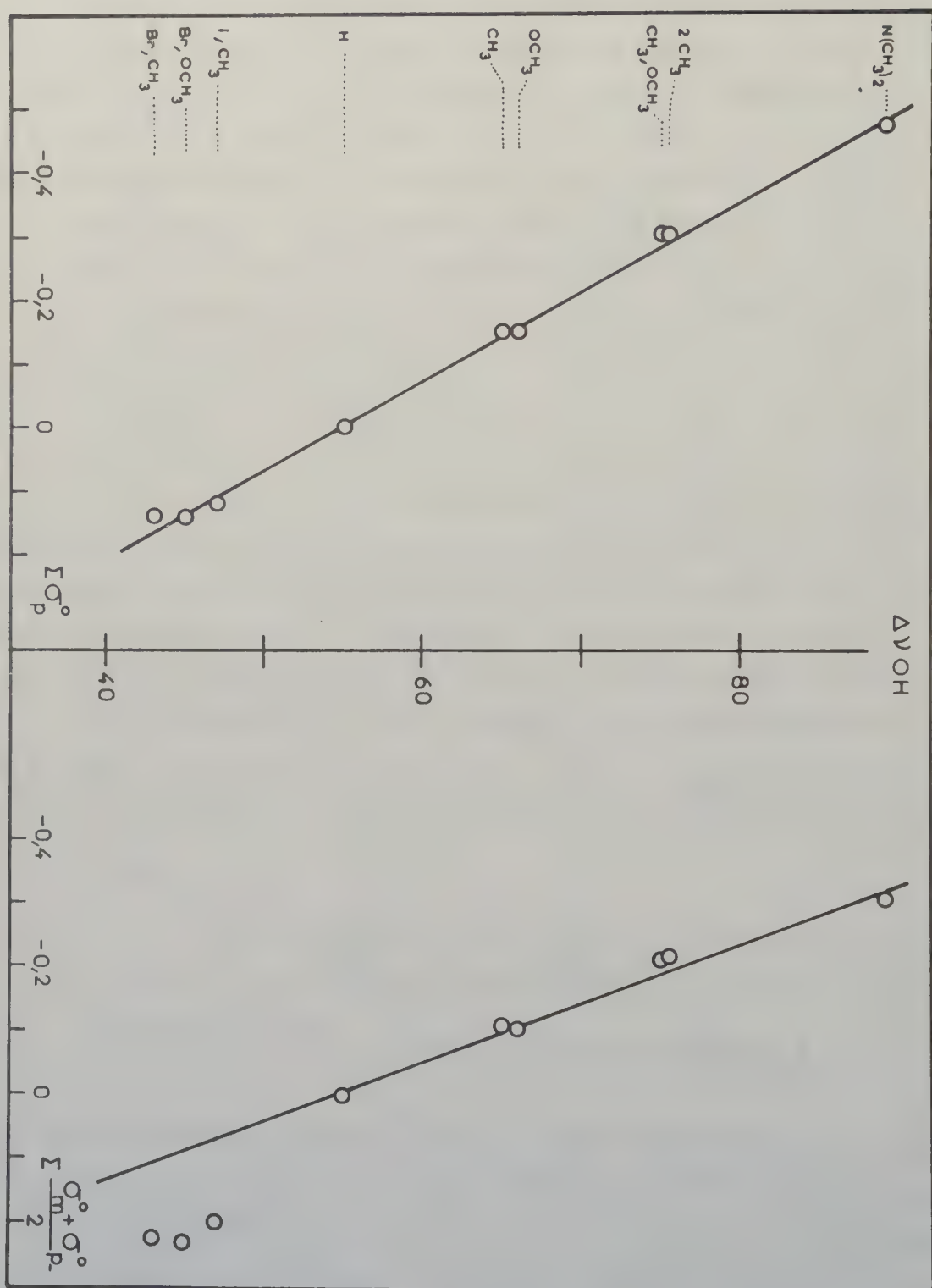
- que l'ordre des effets polaires des substituants alkyles est :
 $CR_3 > CHR_2 > CH_2R > CH_3 > H$.

Revenons au problème de savoir si les corrélations sont meilleures avec $\Sigma \sigma_p^o$ ou avec $\Sigma(\sigma_m^o + \sigma_p^o)/2$, et si des conclusions peuvent en être tirées quant au site exact de fixation de l'hydrogène phénolique sur le noyau. Comparons (fig. 32 et 33) les corrélations obtenues dans les deux cas en utilisant les substituants ou couples de substituants suivants : CH_3 ; OCH_3 ; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; 2CH_3 ; CH_3 , OCH_3 ; I , CH_3 ; Br , CH_3 ; Br , OCH_3 . On constate qu'avec $\Sigma(\sigma_m^o + \sigma_p^o)/2$ les trois points correspondant aux halogènes dévient de la droite. On peut en déduire soit que dans ces composés le site de fixation est l'halogène, soit que, pour tous les composés, $\Sigma \sigma_p^o$ fournissant une meilleure corrélation, l'hydrogène se fixe sur le carbone en para du substituant et non selon l'axe de rotation d'ordre six. Il paraît plutôt probable que la basicité du site de fixation vis-à-vis du m-chlorophénol est sensible aux effets polaires "inductifs" et de "résonance" dans le même rapport que celui existant dans σ_p^o et que, si les points des halogènes s'écartent quand on utilise $\Sigma(\sigma_m^o + \sigma_p^o)/2$ c'est que dans cette grandeur les effets "inductifs" sont exaltés, par rapport à σ_p^o , alors qu'il paraît raisonnable de prévoir que les effets de "résonance" jouent un rôle prédominant sur la basicité du site. Finalement l'obtention d'une meilleure corrélation avec σ_p^o n'apporterait aucun renseignement sur la géométrie du complexe contrairement aux affirmations de Yoshida (109) et à ce que nous pensions nous-mêmes concernant les C.T.C. formés avec ICN (111) : le fait que $\Delta \nu(\text{C-I})$ ($\nu \text{C-I}$ libre - $\nu \text{C-I}$ associé sur le noyau) soit mieux relié à σ_p^o qu'à $(\sigma_m^o + \sigma_p^o)/2$ n'apporterait aucune preuve à l'hypothèse de structure (II).



III— LA RELATION DE YUKAWA ET TSUNO

Nous l'avons appliquée uniquement lorsque le groupe fonctionnel était accepteur d'électrons π , puisque l'échelle σ^- est peu sûre. Il s'avère dans ce cas que l'équation $\nu - \nu_o = \rho \sigma^- + \rho r (\sigma^+ - \sigma^o)$ améliore toujours les C.C. par rapport aux facteurs σ de Hammett et σ^+ de Brown. La haute valeur de ces C.C. (0,9839 ; 0,9944 ; 0,9966 ; 0,9940 ; 0,9966 ; 0,9615) confirme l'intérêt de séparer les effets polaires des effets inductoélectromères.



Malheureusement on ne vérifie pas toujours l'égalité des coefficients ρ_m , déterminés à partir du facteur σ_m de Hammett, et ρ_p^o (tableau XXV). L'origine des différences $\rho_m - \rho_p^o$ est double : d'une part σ_m ne mesure pas que des effets polaires pour tous les substituants et donc l'hypothèse $\rho_m = \rho_p^o$ est inexacte ; d'autre part l'hypothèse $\rho_m^o = \rho_p^o$ n'est pas absolument rigoureuse.

Tableau XXV

Séries	ρ_p^o	ρ_m	$\Delta\rho/\rho$	r
ν (C=O) Acétophénone	12,77	14,75	13 %	0,61
$\left. \begin{array}{l} \text{CCl}_4 \\ \text{Alcool} \end{array} \right\}$	13,31	16,99	22 %	1,21
ν (C=O) Acide benzoïque	13,23	13,90	5 %	0,50
ν (OH) Acide benzoïque	-12,08	-11,58	4 %	0,30
ν (C≡N) Benzonitrile	5,86	9,05	35 %	0,65
ν (C=O) Benzophénone	8,35	—		0,94

Remarquons que le coefficient r est beaucoup plus sensible au solvant que ρ : dans les acétophénones ρ augmente de 12,77 à 13,31 en passant de CCl_4 à l'isopropanol, tandis que r double presque.

CHAPITRE III

LES FACTEURS DE TAFT - EHRENSON ET D'EXNER.

L'équation de Taft-Ehrenson $\nu - \nu_0 = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R^0$ est en général très bien vérifiée, sauf dans le cas des benzonitriles p-substitués ($R = 0,9115$). Elle s'avère beaucoup plus précise et générale que l'équation de Hammett puisqu'avec deux constantes de substituant (σ_I et σ_R^0) et deux coefficients de sensibilité aux effets de substituant (ρ_I et ρ_R) elle fournit des C.C. supérieurs 12 fois sur 19 à ceux obtenus avec un seul coefficient (ρ) mais avec six constantes ($\sigma_m, \sigma_m^+, \sigma_p, \sigma_p^-, \sigma_p^+$). Les figures 34 et 35 permettent d'illustrer les corrélations obtenues entre $\nu_a(\text{NH}_2)$ et σ_p^- d'une part et $\nu_a(\text{NH}_2)$ et $\sigma_I + \lambda \sigma_R^0$ d'autre part ($\lambda = \rho_R / \rho_I$). L'hypothèse de base (sur laquelle toutes les corrélations à deux ou trois paramètres sont fondées) selon laquelle les effets de substituant peuvent être considérés comme une somme de contributions indépendantes, "inductive" et de "résonance", se justifie ainsi à posteriori. La difficulté, exposée longuement dans la première partie, consiste maintenant à interpréter électroniquement ces corrélations, c'est-à-dire, à déterminer quels phénomènes réels englobent les termes $\rho_I \sigma_I$ et $\rho_R \sigma_R^0$.

On observe dans tous les cas (*) que ρ_I para est supérieur à ρ_I méta (tableau XXVI).

(*) sauf pour les benzonitriles, mais nous avons vu qu'il était possible que $(\nu - \nu_0)(\text{C}\equiv\text{N})$ ne mesure pas, directement tout au moins, que des effets électroniques.

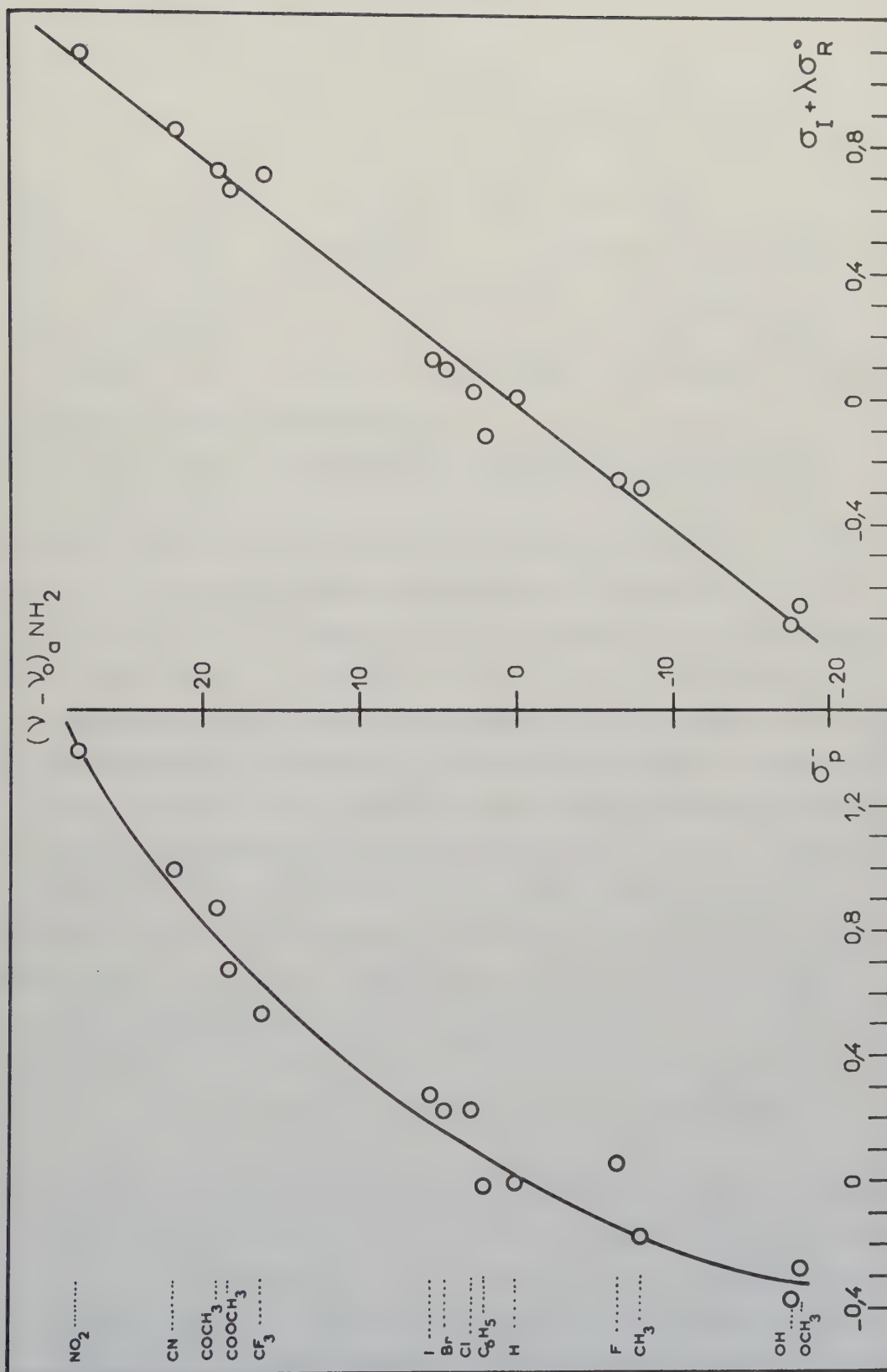


Fig. 34

Fig. 35

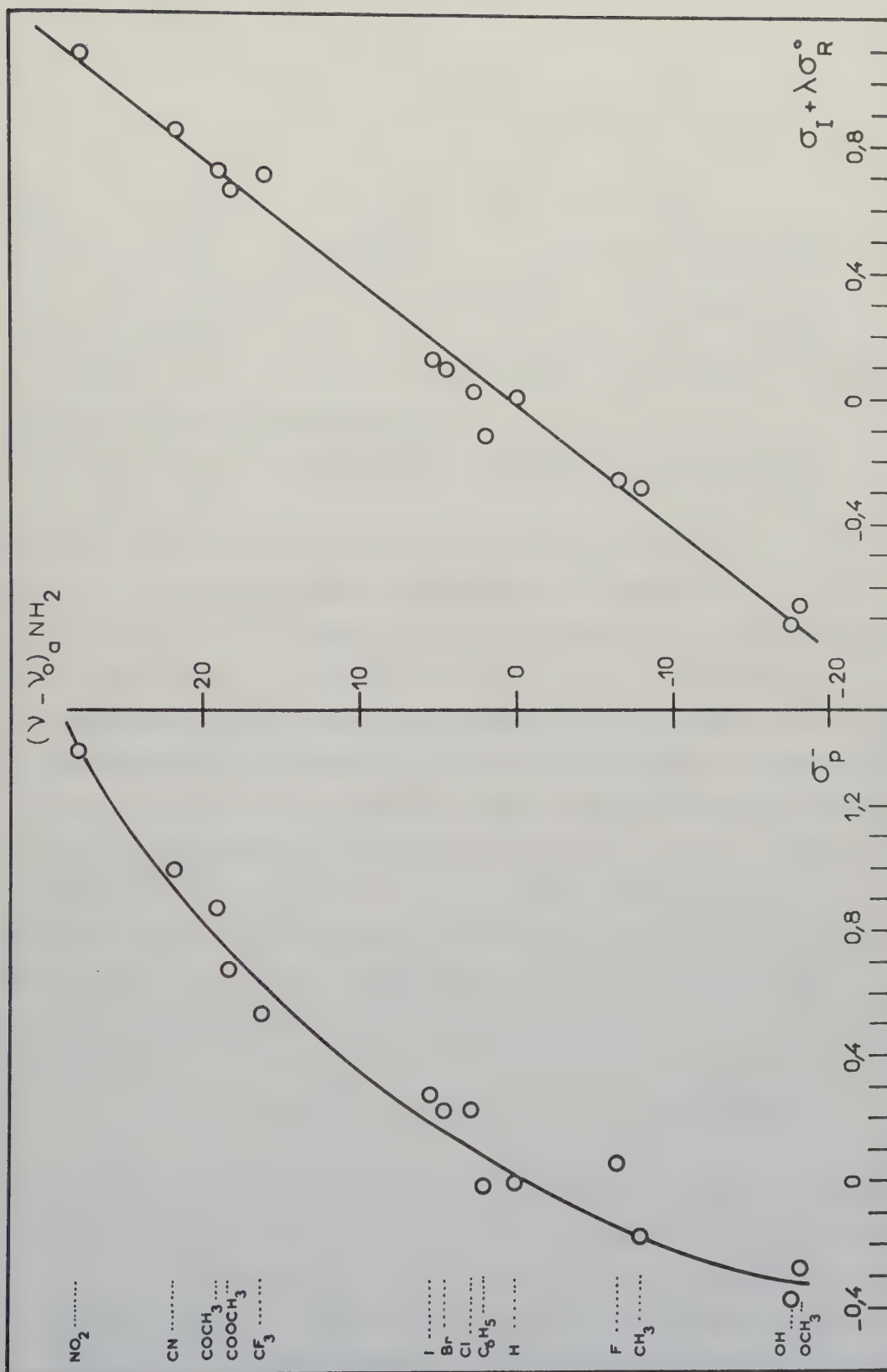


Tableau XXVI

Séries	ρ_I^p	ρ_I^m	$\Delta \rho_I / \rho_I$
$\nu(\text{OH})$	- 13,77	- 12,42	10 %
$\nu(\text{OH} \dots \text{O})$	- 99,88	- 95,83	4 %
$\nu(\text{OH} \dots \text{N})$	- 74,93	- 71,73	4 %
$(\nu_s + \nu_a)\text{NH}_2/2$ Aniline	22,26	17,82	20 %
$\nu(\text{C=O})$ acétophénone	13,13	12,89	2 %
$\nu(\text{C=O})$ acide	13,92	12,22	12 %
$\nu(\text{O-H})$ acide	- 12,27	- 11,06	10 %

Ceci prouve que $\rho_I \sigma_I$ ne mesure pas seulement un effet de champ, sinon l'inégalité inverse serait observée, mais également un effet inductif π coulombien.

Dans les deux premières parties nous avons prévu, puis mis en évidence, l'existence d'effets inductoélectromères dans nos composés. Or nous utilisons l'équation de Taft-Ehrenson avec un paramètre σ_R^o qui ne mesure que les effets inductomésomère (tout au moins leur partie non coulombienne) et mésomère des substituants. Les effets inductoélectromères s'intègrent cependant mathématiquement dans les corrélations par une exaltation du facteur ρ_R , c'est-à-dire que l'on peut écrire ρ_R sous la forme

$$\rho_R = \rho_R^o (\text{effets polaires } \pi) + \rho_R^{+ \text{ ou } -} (\text{effets inductoélectromères})$$

ρ_R^+ correspond aux effets inductoélectromères des substituants "donneurs" d'électrons π et ρ_R^- à ceux des substituants "attracteurs". On conçoit alors que l'équation de Taft-Ehrenson pourra d'autant mieux englober les effets inductoélectromères (c'est-à-dire les corrélations seront d'autant plus précises) (i) que ces derniers pourront être considérés comme proportionnels à σ_R^o , (ii) que dans une famille de composés ρ_R^+ diffèrera peu de ρ_R^- . Il est possible d'analyser ce deuxième critère, si l'on suppose a priori le premier vérifié, en comparant les coefficients ρ_I et ρ_R ainsi que les C. C. obtenus à partir des deux équations suivantes :

$$\nu - \nu_o = \rho_I \sigma_I + \rho_R \sigma_R^o$$

$$\nu - \nu_o = \rho_I \sigma_I + \rho_R^d \sigma_{Rd}^o (\text{donneurs d'e}^- \pi) + \rho_R^a \sigma_{Ra}^o (\text{accepteurs}) (*)$$

(*) Pour déterminer ρ_R^d et ρ_R^a on pose donc pour les donneurs d'électrons π $\sigma_{Ra}^o = 0$ et pour les accepteurs $\sigma_{Rd}^o = 0$. Par le test de Student nous vérifions à chaque fois que les coefficients ρ_R^d et ρ_R^a sont significatifs.

1° - Dans le cas des phénols (OH, OH ... O et OH ... N) p-substitués on obtient les résultats suivants :

$$\begin{aligned}
 (\nu - \nu_o)_{OH} &= -13,77 \sigma_I - 25,72 \sigma_R^o & (R = 0,9815) \\
 &= -12,32 \sigma_I - 21,37 \sigma_{Rd}^o - 36,76 \sigma_{Ra}^o & (R = 0,9858) \\
 (\nu - \nu_o)_{OH \dots N} &= -74,93 \sigma_I - 108,88 \sigma_R^o & (R = 0,9901) \\
 &= -69,55 \sigma_I - 94,95 \sigma_{Rd}^o - 138,10 \sigma_{Ra}^o & (R = 0,9916) \\
 (\nu - \nu_o)_{OH \dots O} &= -99,88 \sigma_I - 122,72 \sigma_R^o & (R = 0,9885) \\
 &= -98,06 \sigma_I - 118,12 \sigma_{Rd}^o - 133,39 \sigma_{Ra}^o & (R = 0,9886)
 \end{aligned}$$

et pour les phénols m-substitués :

$$\begin{aligned}
 (\nu - \nu_o)_{OH} &= -12,42 \sigma_I - 7,05 \sigma_R^o & (R = 0,9678) \\
 &= -12,38 \sigma_I - 6,92 \sigma_{Rd}^o - 7,45 \sigma_{Ra}^o & (R = 0,9678) \\
 (\nu - \nu_o)_{OH \dots O} &= -95,83 \sigma_I - 40,68 \sigma_R^o & (R = 0,9848) \\
 &= -98,51 \sigma_I - 49,03 \sigma_{Rd}^o - 16,22 \sigma_{Ra}^o & (R = 0,9865)
 \end{aligned}$$

De ces derniers aucune conclusion ne peut être tirée puisque le test de Student indique que les coefficients ρ_{Ra} ne sont pas significatifs ($T = -1,4$ et $-0,7$ respectivement) ; cela n'est pas étonnant car ils ont été déterminés avec trois substituants seulement, m-COOR, m-COCH₃ et m-NO₂. De même l'amélioration des C.C. (0,9848 à 0,9865) n'est pas significative car elle n'est pas confirmée par une diminution de l'écart-type S' (4,797 et 4,793 cm⁻¹). Par contre en para où nous disposons d'un plus grand nombre de substituants attracteurs d'électrons π , les différences $\rho_{Ra} - \rho_{Rd}$ sont significatives et augmentent, en pourcentage de $(\rho_{Ra} - \rho_{Rd})/\rho_{Ra}$, dans l'ordre

$$OH \dots O (11 \%) < OH \dots N (31 \%) < OH (42 \%).$$

On se souvient que tel était l'ordre de sensibilité aux effets inductoélectromères des groupes fonctionnels OH ... O, OH ... N et OH, trouvé dans la deuxième partie. Les différences $\rho_{Ra} - \rho_{Rd}$ peuvent donc bien être égalées à $\rho_R^- - \rho_R^+$. Toutefois les C.C. montrent qu'elles ne sont pas déterminantes en ce qui concerne la précision des corrélations. Une autre preuve en sont les C.C. plus

bas observés pour les séries méta où les effets inductoélectromères sont pourtant beaucoup plus faibles que pour les séries para. On en conclut que la principale cause à la limitation de la précision des corrélations provient des facteurs σ_I et σ_R^o eux-mêmes.

2° - Ces conclusions ne sont pas contredites par les corrélations obtenues pour les anilines p-substitués :

$$\begin{aligned} (v - v_o)_{\text{a}} \text{NH}_2 &= 25,49 \sigma_I + 57,38 \sigma_R^o \quad (R = 0,9923) \\ &= 27,63 \sigma_I + 62,52 \sigma_{\text{Rd}}^o + 44,90 \sigma_{\text{Ra}}^o \quad (R = 0,9934) \end{aligned}$$

On constate cette fois que ρ_{Rd} est supérieur à ρ_{Ra} . Fait remarquable, les effets inductoélectromères des substituants donneurs seraient donc plus grands que ceux des accepteurs dans les anilines, ce qui indique bien que ce n'est pas la possibilité d'écrire des formules limites telles que $\overset{+}{\text{X}}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{C}^-\text{Y}$ qui détermine l'importance des effets non polaires.

3° - Avec les acides benzoïques on obtient en para :

$$\begin{aligned} (v - v_o) \text{C=O} &= 13,92 \sigma_I + 19,61 \sigma_R^o \quad (R = 0,9682) \\ &= 17,36 \sigma_I + 25,77 \sigma_{\text{Rd}}^o - 4,94 \sigma_{\text{Ra}}^o \quad (R = 0,9888) \\ (v - v_o) \text{OH} &= -12,27 \sigma_I - 16,14 \sigma_R^o \quad (R = 0,9940) \\ &= -13,36 \sigma_I - 18,09 \sigma_{\text{Rd}}^o - 8,36 \sigma_{\text{Ra}}^o \quad (R = 0,9970) \\ \text{et en méta} \\ (v - v_o) \text{C=O} &= 12,22 \sigma_I + 8,66 \sigma_R^o \quad (R = 0,9916) \\ &= 12,31 \sigma_I + 8,33 \sigma_{\text{Rd}}^o + 7,91 \sigma_{\text{Ra}}^o \quad (R = 0,9916) \\ (v - v_o) \text{OH} &= -11,06 \sigma_I - 6,00 \sigma_R^o \quad (R = 0,9724) \\ &= -10,20 \sigma_I - 4,41 \sigma_{\text{Rd}}^o - 14,27 \sigma_{\text{Ra}}^o \quad (R = 0,9797) \end{aligned}$$

Malheureusement on ne peut interpréter électroniquement ρ_{Ra} car ce coefficient n'est pas significatif, étant déterminé à partir des trois points H, CF_3 et NO_2 pour lesquels existe une relation entre σ_I et σ_R^o . Le phénomène apparaît nettement pour le vibreur $\nu(\text{CO})$ des acides benzoïques p-substitués où $\rho_{\text{Ra}} = -4,94$ n'est en fait pas significativement différent de zéro ; l'effet mesuré par les valeurs σ_R^o de CF_3 et NO_2 se reporte alors dans $\rho_I \sigma_I$, ce qui explique la forte augmentation de ρ_I ; enfin ρ_{Rd} devient beaucoup plus élevé

que ρ_R à cause des effets inductoélectromères des substituants donneurs d'électrons π . Ce réarrangement se solde par une augmentation sensible du C.C. Notons que le même résultat aurait été obtenu en assignant une valeur σ_R^0 nulle aux substituants CF_3 et NO_2 . En méta par contre les coefficients ρ_I et ρ_R restent inchangés car les effets inductoélectromères sont faibles.

II- LES FACTEURS σ_I' ET σ_R'

Ils permettent de vérifier que pour les acides benzoïques et les acétophénones para-substitués le fait d'accorder aux substituants attracteurs d'électrons π (NO_2 , CF_3) une valeur $\sigma_R' = 0$ améliore les corrélations (par rapport aux facteurs σ_I , σ_R^0). Ainsi pour $\nu(CO)$ des acides benzoïques, R croît de 0,9682 à 0,9829 ; pour $\nu(OH)$ de 0,9940 à 0,9950 et pour $\nu(CO)$ des acétophénones de 0,9667 à 0,9823. (*).

Par contre pour les acides benzoïques, les acétophénones, les anilines et les phénols métasubstitués, les C.C. sont toujours plus élevés avec σ_I , σ_R^0 qu'avec σ_I' , σ_R' (tableau XXVII).

Tableau XXVII

Séries	C.C. σ_I , σ_R^0	C.C. σ_I' , σ_R^0
$\nu(OH)$	0,9678	0,9585
$\nu(OH \dots N)$	0,9930	0,9856
$\nu(OH \dots O)$	0,9848	0,9807
$\nu_s(NH_2)$	0,9785	0,9720
$\nu_a(NH_2)$	0,9873	0,9811
$\nu(CO)$ acétophénone	0,9939	0,9846
$\nu(CO)$ acide	0,9916	0,9853
$\nu(OH)$ acide	0,9724	0,9575

Nous n'avons pas trouvé d'explication convaincante à ce phénomène mais il est suffisamment net et général pour jeter un doute sur les facteurs d'Exner.

Les anilines et les phénols para-substitués permettent de tester la validité du paramètre σ_R' d'Exner, grâce aux équations :

(*) et pour $\nu(CN)$ des benzonitriles de 0,9115 à 0,9445.

$$(\nu - \nu_o) \text{ OH ou NH}_2 = \rho_I' \sigma_I' + \rho_R' \sigma_R' \quad \begin{array}{l} \sigma_R' \text{ pour les donneurs } \pi \\ \sigma_R'^- \text{ pour les attracteurs } \pi \end{array}$$

Le fait d'ajouter un paramètre, $\sigma_R'^-$, adapté en principe aux effets inductoélectromères présents dans les molécules d'aniline et de phénol, n'améliore pas les corrélations par rapport aux facteurs σ_I' et σ_R^o . Avant de "condamner" $\sigma_R'^-$, nous avons pensé qu'il pouvait, du fait de son mode de définition, ne pas avoir été placé sur la même échelle que σ_R' , et avons donc accordé un degré de liberté supplémentaire à l'équation précédente en l'étudiant sous la forme :

$$(\nu - \nu_o) \text{ OH ou NH}_2 = \rho_I' \sigma_I' + \rho_R' \sigma_{Rd}' + \rho_R'^- \sigma_R'^-$$

On obtient bien ainsi des coefficients $\rho_R'^-$ très différents de ρ_R' et des C.C. plus élevés, mais encore inférieurs en général à ceux obtenus avec σ_I' et σ_R^o . Nous en concluons que, comme σ_p^- dont il est issu, $\sigma_R'^-$ doit n'être qu'un paramètre artificiel sans signification électronique.

CHAPITRE IV

LES FACTEURS DE DEWAR, YUKAWA - TSUNO ET SWAIN.

I - LES FACTEURS F, M et F' M'.

La séparation des facteurs σ_m et σ_p en deux paramètres F et M ou F' et M', n'est pas satisfaisante du point de vue analytique car elle aboutit à des corrélations moins précises que celles obtenues avec σ_m et σ_p , alors pourtant que nous opérons avec deux facteurs de proportionnalité, f et m, au lieu d'un, ρ . Le tableau XXVIII indique les séries où l'écart-type S' des régressions en F, M ou F', M' est supérieur à celui des régressions en σ_m ou σ_p .

Tableau XXVIII

Ecarts-type S' obtenus avec les facteurs
de Dewar et de Hammett.

Séries	F, M	F', M'	σ_p ou σ_m
v (OH) Phénols para		2,352	2,293
v (OH ... O) "		8,188	6,922
v (OH ... N) "		6,301	5,406
v (OH) Acides para	0,625	0,750	0,508
v " " méta	1,120	1,145	1,027
v (CN) Benzonitriles para	1,244	1,220	1,146

Du point de vue électronique, si la séparation de Dewar est correcte on doit vérifier que les rapports f_p/f_m ou f'_p/f'_m diffèrent peu de 0,87. Or tel n'est pas le cas comme le montre le tableau XXIX.

Tableau XXIX

Rapports f_p / f_m

Séries	F, M	F', M'	Séries	F, M	F', M'
$\nu(\text{OH})$	0,99	0,92	$\nu(\text{CO})$ Acétophénones	0,95	0,90
$\nu(\text{OH} \dots \text{O})$	0,96	0,89	$\nu(\text{CO})$ Acides	1,02	0,97
$\nu(\text{OH} \dots \text{N})$	0,93	0,86	$\nu(\text{OH})$ Acides	0,95	0,90
$\nu_s(\text{NH}_2)$	1,08	0,96	$\nu(\text{CN})$ Benzonitriles	0,67	0,67
$\nu_a(\text{NH}_2)$	1,13	1,01			

La séparation F', M' se rapproche toutefois plus des prévisions théoriques. Dewar pensait qu'elle devait se montrer supérieure à la séparation F, M car elle seule tenait compte de l'influence sur le groupe fonctionnel du multipôle π créé par les substituants méta. Toutefois sur 18 corrélations, seules 7 montrent un C.C. supérieur avec F', M' . Précision et signification électronique des corrélations ne vont donc pas toujours de pair.

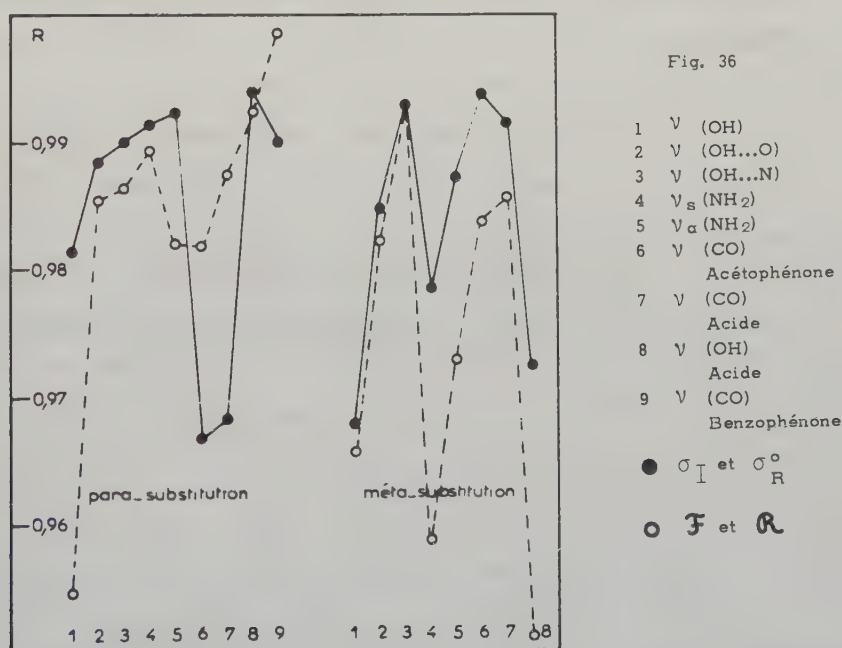
Avec les facteurs F^+ et M^+ , les corrélations sont considérablement améliorées (les C.C. augmentent de 0,9835 à 0,9973 ; de 0,9837 à 0,9861 ; de 0,9886 à 0,9966 ; de 0,9867 à 0,9937 etc ..). Mais le rapport f_p^+ / f_m^+ diffère tout autant de 0,87 (0,78 ; 1,01 ; 0,92 et 0,62).

II — LES FACTEURS DE SWAIN

La confrontation des facteurs $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$ aux données infrarouges démontre définitivement que le terme $f\mathcal{F}$ ne peut mesurer uniquement un effet de champ, puisqu'en général les coefficients f_p sont supérieurs à f_m . Comme σ_I , $\mathcal{F}$ englobe donc l'effet $I\pi$ coulombien. En fait la séparation de Swain ne se distingue vraiment de celle de Taft que par son mode original de définition de $\mathcal{R}$, puisque $\mathcal{F}$, comme σ_I , est calculé à partir de σ' . La comparaison des C.C. obtenus avec les deux séparations (fig.36) fait ressortir la supériorité des facteurs de Taft pour 13 corrélations sur 18. En particulier pour les méta-substitutions, ces derniers l'emportent toujours. En para d'ailleurs, les facteurs $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$ ne sont plus précis que pour les fréquences $\nu(\text{CO})$ des acétophénones, acides benzoïques et benzophénones et la fréquence $\nu(\text{CN})$ des benzonitriles, c'est-à-dire là où les effets

inductoélectromères des substituants donneurs d'électrons π jouent pleinement. Si l'on se souvient que σ_R est défini à partir de σ_p , c'est-à-dire à partir des acides benzoïques où les effets inductoélectromères des substituants donneurs d'électrons π consistent en une exaltation de leur effet mésomère et en une diminution de leur effet inductif π , on conçoit que σ_R^O , défini à partir de σ_p^O et semblant mieux traduire la polarisation π dans les phénols et les anilines para-substituées et dans tous les composés méta-substitués, doit mesurer principalement un effet I_π non coulombien. On s'explique alors mieux les C.C. élevés obtenus avec les facteurs de Taft dans les anilines p-substituées (0,9914 et 0,9923), où l'effet I_π non coulombien des substituants donneurs est le plus fort de toutes les autres séries.

Notons enfin, à l'encontre des facteurs de Swain, qu'ils conduisent dans certains cas (ν OH des acides benzoïques m- et p- substitués) à des corrélations moins précises qu'avec les facteurs σ_m et σ_p dont ils sont issus.



III- LES FACTEURS σ' ET $\Delta\sigma^+$ DE YUKAWA ET TSUNO

Ils ne permettent d'étudier dans chaque série que les substituants donneurs d'électrons π , pour lesquels seuls le paramètre $\Delta\sigma^+$ a une signification. Cette restriction doit à priori favoriser la précision des corrélations si les facteurs σ' et $\Delta\sigma^+$ sont correctement définis.

Or les résultats de l'étude statistique sont particulièrement sévères à l'égard de la séparation σ' , $\Delta\sigma^+$. Avec les phénols et les anilines, ces facteurs fournissent des C.C. beaucoup plus faibles que σ_p ou σ_m (sauf dans deux cas où les effets "inductifs" sont prédominants, $\nu_{\text{O}} \text{NH}$ et $\nu_{\text{O}} \text{OH} \dots \text{O}$ méta). Par deux fois le C.C. devient inférieur à 0,90, niveau de corrélation jamais atteint par aucune autre échelle. Lorsque le groupe fonctionnel est attracteur d'électrons π , les facteurs de Hammett l'emportent encore trois fois sur huit.

Les facteurs σ_I , σ_R^{O} aboutissent 11 fois sur 18 à des corrélations supérieures. Puisque σ' s'apparente à σ_I , les différences observées ne proviennent que des paramètres $\Delta\sigma^+$ et σ_R^{O} . Or $\Delta\sigma^+$, défini par $\sigma^+ - \sigma^{\text{O}}$, est un paramètre d'effets inductoélectromères des substituants donneurs d'électrons π , c'est-à-dire qu'il mesure principalement l'effet mésomère de ces derniers. Puisque $\Delta\sigma^+$ n'est pas satisfaisant dans les phénols et les anilines, et parfois même dans les acétophénonnes et les acides benzoïques, cela montre une nouvelle fois l'importance des effets $I\pi$ non coulombiens dans ces molécules.

Notons qu'à l'inverse des coefficients ρ_I^{m} et ρ_I^{p} , ρ_m' est généralement supérieur à ρ_p' . Pourtant σ' et σ_I sont proportionnels. Mais la différence importante est l'absence des substituants NO_2 , CF_3 , CN ou COX dans les corrélations σ' , $\Delta\sigma^+$. Nous en concluons que dans le terme $\rho_I \sigma_I$ ce sont principalement eux qui augmentent ρ_I para, par leur fort effet $I\pi$ coulombien.

CHAPITRE V

LES FACTEURS DE THIROT

Depuis leur définition en 1967, les facteurs de Thirot n'ont jamais été appliqués, si ce n'est par leur auteur aux équilibres d'ionisation des acides carboxyliques (112) et des amines (113). Nous avons étudié l'équation de Thirot sous la forme

$$\nu - \nu_0 = \rho^* (\sigma^H - r \Delta\sigma_1)$$

pour les phénols et les anilines p- et m- substitués sans utiliser les substituants p-COX (nous nous réservons de juger la valeur du terme $-q\sigma_{\text{Cox}}^H$ par la déviation de ces substituants à la droite de régression) ainsi que pour les acétophénonnes, acides benzoïques et benzonitriles m-substitués et sous la forme

$$\nu - \nu_0 = \rho^* (\sigma^H - r \Delta\sigma_1 - s \Delta\sigma_2)$$

pour les mêmes séries et les benzophénones p-substituées.

Les corrélations obtenues avec ces équations sont étonnamment bonnes puisque le plus bas C.C. vaut 0,9707 et que dix C.C. sur dix-neuf dépassent 0,99. Les figures 37 et 38 illustrent ces résultats pour les vibreurs $\nu(\text{OH})$ des phénols associés au dioxanne et pour les vibreurs $\nu(\text{CO})$ des acides benzoïques. La figure 39 permet de comparer les C.C. fournis par les facteurs de Thirot et ceux de Taft : treize fois sur dix-neuf les premiers l'emportent sur les seconds. Il est évident qu'en augmentant le nombre des paramètres de deux à trois, on a

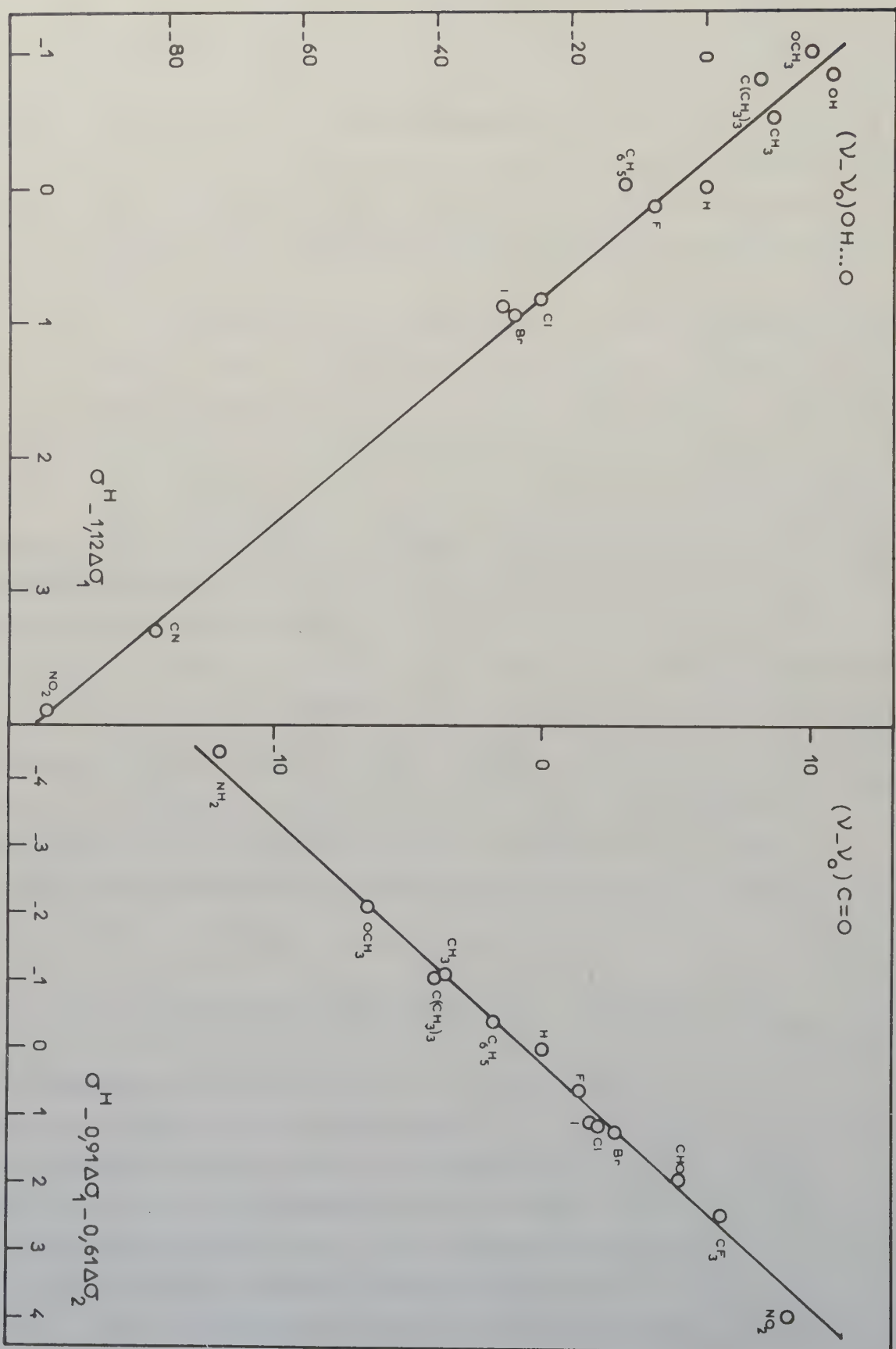
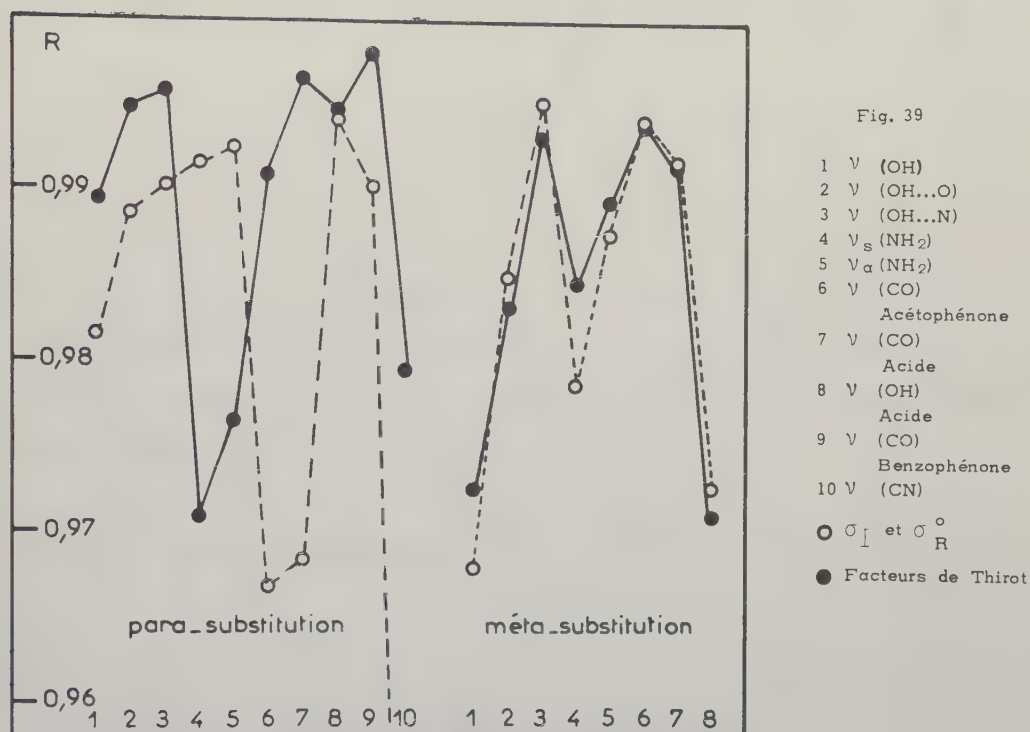


Fig. 37

Fig. 38

toutes les chances d'améliorer les corrélations. Nous avons heureusement vérifié que les coefficients ρ^* , r et s restaient aussi significatifs que ρ_I et ρ_R , sauf avec les benzophénones, mais dans ce cas nous ne disposions que de substituants $\pm I + M$ en nombre restreint. Lorsque l'on multiplie le nombre de paramètres, il faut donc veiller à utiliser beaucoup de substituants très diversifiés.



Mais peut-on expliquer électroniquement le succès de la séparation de Thirot ? Dans les phénols et les anilines, $\Delta\sigma_1$ suffit à traduire l'action des substituants donneurs d'électrons π non proportionnelle à σ^H . Or, il s'avère que dans ces séries cette action correspond principalement à l'effet $I\pi$ non coulombien. C'est donc surtout cet effet qui est mesuré par $\Delta\sigma_1$ et alors la participation de $\Delta\sigma_2$, induite dans ces mêmes substituants par les groupes fonctionnels attracteurs d'électrons π , traduit l'effet mésomère, conformément aux notions d'effets inductoélectromères développées dans la première partie. Finalement Thirot aurait effectué une séparation des effets inductif π et mésomère des substituants donneurs et alors tous les effets inductoélectromères consistant en un agencement perpétuel entre ces deux mécanismes se mesureraient au mieux par leur combinaison linéaire $r\Delta\sigma_1 - s\Delta\sigma_2$. La séparation de Thirot sera d'autant meilleure (i) que dans les phénols et les anilines les substituants donneurs n'agissent pas par effet mésomère (ii) que les hypothèses de Thirot concernant les substituants attracteurs seront exactes c'est-à-dire que les substituants CN et NO_2 agissent bien uni-

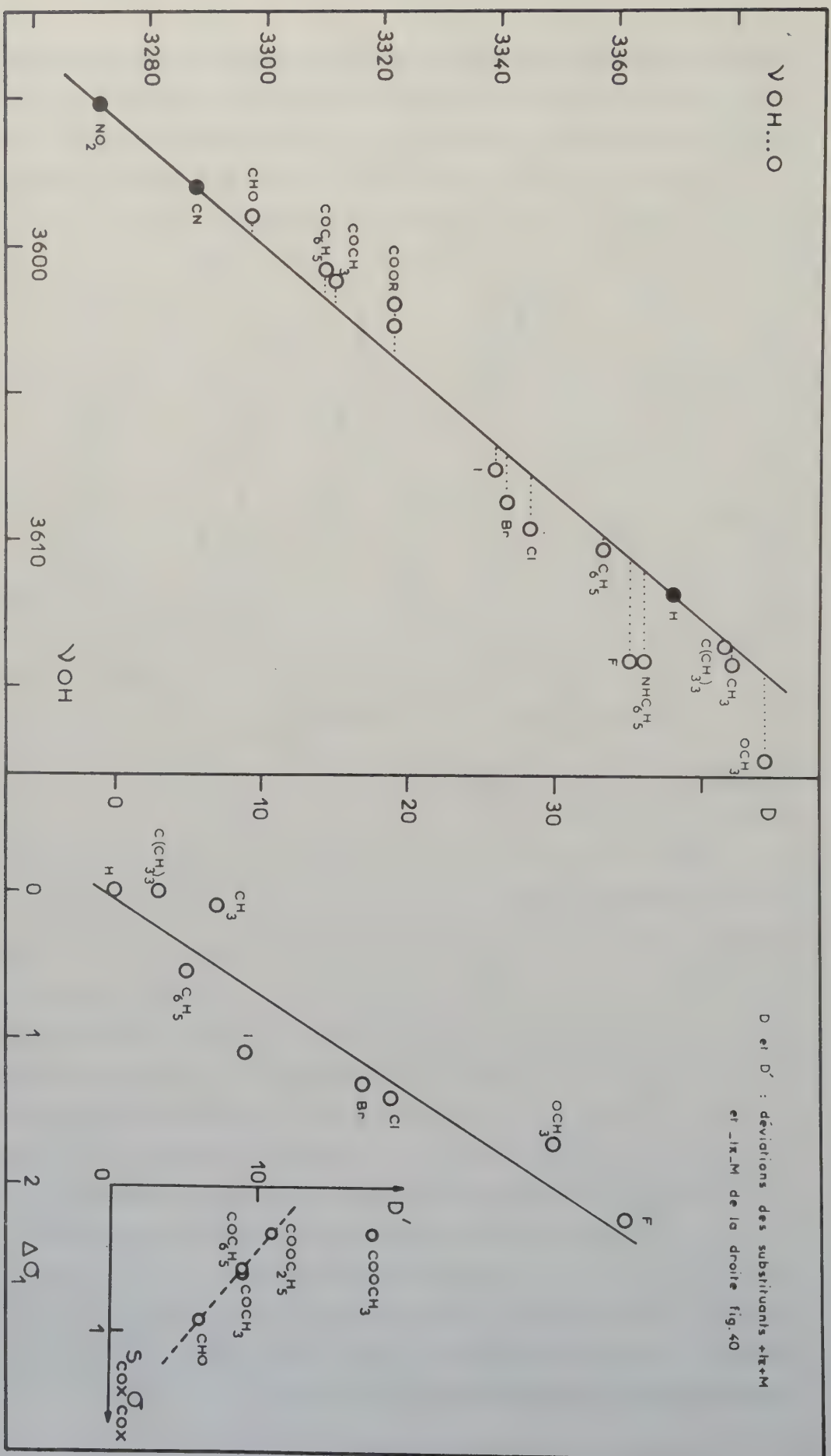


Fig. 40

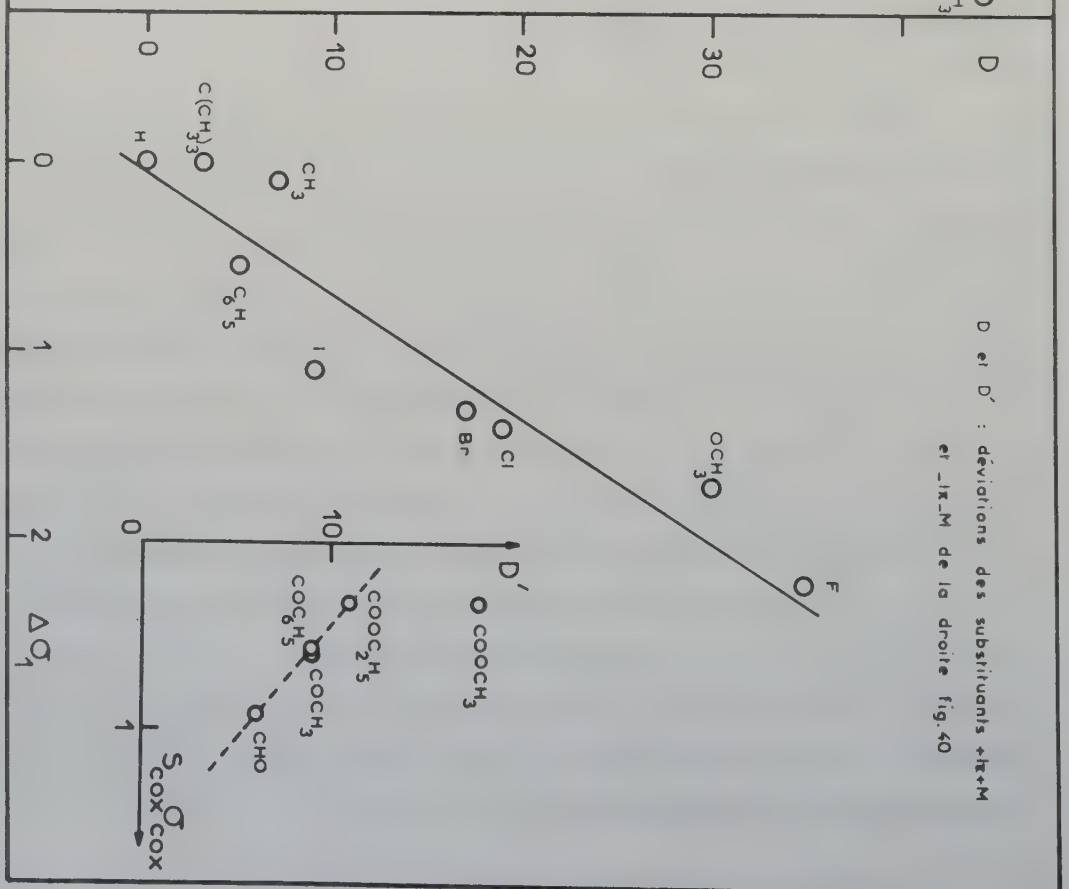
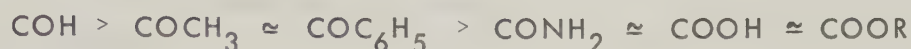


Fig. 41

quement par effets de champ et inductif π coulombien proportionnels à σ^* alors que CF_3 agit en plus par un effet $\text{I}\pi$ non coulombien analogue à CH_3 et les substituants COX par un effet mésomère croissant dans l'ordre $\text{s}_{\text{COX}}^{\sigma^{\text{H}}}$ c'est-à-dire :



Etudions la séparation de Thirot au moyen de la méthode de perturbation déjà utilisée dans la deuxième partie, c'est-à-dire, en comparant $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{OH} \dots \text{O})$ des phénols p-substitués (fig. 40). Il est effectivement possible de placer les points H , NO_2 et CN sur une même droite correspondant aux effets coulombiens et d'observer que les déviations de cette droite des substituants donneurs sont assez bien proportionnelles à $\Delta\sigma_1$ (fig. 41). Malheureusement si les substituants p-COX s'écartent bien à gauche de la droite conformément aux prévisions de Thirot, ils le font dans l'ordre



inverse de celui attendu. La théorie de Thirot concernant les substituants accepteurs n'est donc pas cohérente et il conviendra de la vérifier en redéterminant sans ambiguïté les constantes d'effets de champ et inductif π coulombien des substituants NO_2 , CF_3 , CN et COX .

RESUME ET CONCLUSION

Nous avons dégagé à partir des travaux de Taft-Ehrenson, Dewar et Murrell, un modèle d'action électronique des substituants X d'un noyau benzénique sur un groupe fonctionnel Y situé en méta ou para, grâce aux notions d'effet polaire et d'effet inductoélectromère. Le premier consiste en une action électrostatique sur Y du dipôle créé par X dans la liaison C-X (effet de champ) et du multipôle π créé par effets inductif π et mésomère. Le deuxième produit une modification de l'interaction de Y avec le noyau et par conséquent une différence d'interaction du substituant entre les composés XC_6H_5 et $\text{XC}_4\text{H}_4\text{Y}$. Cette différence est attribuée à l'antagonisme des effets inductif π et mésomère d'un substituant. La notion d'effet électromère est alors superflue et à priori éliminée.

Aucun travail d'ensemble n'avait été effectué pour relier précisément ces effets électroniques aux multiples constantes empiriques de substituant proposées depuis Hammett. Reprenant notre mise au point récente sur les facteurs du type Hammett, nous avons analysé d'un point de vue critique le mode de définition de chaque constante et approfondi la signification électronique de chacune d'elles. Il ressort en particulier (a) que l'on impose aux échelles globales σ^- , σ^+ et σ^0 une contrainte de définition, $\rho_m = \rho_p$, se traduisant par une échelle σ^- arbitraire mais provoquant peu d'erreur sur les échelles σ^0 d'effet polaire ; (b) que le facteur σ_I mesure les effets de champ et inductif π coulombien et σ_R^0 les effets inductif π non coulombien et mésomère, sauf peut-être pour les substituants CF_3 , CN et NO_2 ; (c) que les facteurs de Dewar sont basés sur des hy-

pothèses simplificatrices et ceux de Yukawa-Tsuno et de Swain sur des hypothèses fausses ; (d) que les facteurs de Thirot $\Delta\sigma_1$ et $\Delta\sigma_2$ correspondent à une certaine séparation des effets inductif π non coulombien et mésomère.

Pour confirmer ces hypothèses, nous avons mesuré par spectroscopie infrarouge les fréquences de groupe correspondant à environ deux cent composés benzéniques mono ou bisubstitués, en méta et para. L'étude des relations fréquence-acidité ou basicité et l'examen de la variation des effets de substituant lors d'une perturbation du groupe fonctionnel provoquée par complexation démontrent la valeur du procédé consistant à séparer effets polaires et inductoélectromères. Il s'avère ainsi que ces derniers ont une moindre importance sur le vibreur $\nu(\text{OH})$ des phénols associés par liaison hydrogène ou sur le vibreur $\nu(\text{CO})$ des acétophénones complexées par transfert de charge avec divers acides de Lewis faibles que sur les vibreurs libres. De même on ne peut pas toujours les négliger dans les méta-substitutions.

La validité analytique et électronique des constantes empiriques σ a été testée en établissant pour la première fois des relations entre certaines fréquences de groupe (νOH , νNH_2 , νCO et νCN) et chacune des échelles suivantes : σ ; σ^- ; σ^+ ; σ^0 ; σ^{N} ; σ_{Y}^0 ; $\sigma^0 + r(\sigma^+ - \sigma^0)$; σ_{I} , σ_{R}^0 ; σ_{I}' , σ_{R}' , $\sigma_{\text{R}}'^-$; F, M ; F', M' ; F⁺, M⁺ ; σ' , $\Delta\sigma^+$; $\mathcal{F}$, $\mathcal{R}$; σ^{H} , $\Delta\sigma_1$, $\Delta\sigma_2$. Toutes ces corrélations, effectuées sur ordinateur par une méthode de régression linéaire simple ou multiple, ont été analysées par les méthodes statistiques.

Des résultats importants ont été obtenus : le jeu de trois paramètres σ , σ^- et σ^+ habituellement utilisé est inadéquat ; les facteurs $\mathcal{F}$ et $\mathcal{R}$ de Swain, F et M de Dewar, σ' et $\Delta\sigma^+$ de Yukawa-Tsuno et $\sigma_{\text{R}}'^-$ doivent être abandonnés ; l'équation de Yukawa-Tsuno et les échelles d'effet polaire σ^0 et σ_{Y}^0 sont très satisfaisantes, et probablement plus l'échelle σ^0 de Taft que l'échelle σ_{Y}^0 de Yukawa-Tsuno.

Seules les échelles σ_{I} , σ_{R}^0 de Taft et σ^{H} , $\Delta\sigma_1$, $\Delta\sigma_2$ de Thirot semblent pouvoir fournir des renseignements sur les effets électroniques. Nous n'avons pas encore abouti à un résultat définitif permettant de trancher entre les théories contradictoires offertes par ces deux échelles. Toutefois les facteurs de Thirot semblent mieux s'accomoder des effets inductoélectromères des substituants don-

neurs d'électrons π , à cause de la séparation qui y est faite des effets inductif π non coulombien et mésomère. Le problème le moins clair reste dans les deux cas celui des substituants attracteurs d'électrons π . Nous espérons cependant à l'avenir nous prononcer sur les facteurs de Taft et de Thiroit en définissant de nouvelles échelles de constantes empiriques à l'aide de la spectroscopie infrarouge qui s'impose à présent comme la méthode de choix dans ce domaine.

APPENDICE I

PARTIE EXPERIMENTALE

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Beckman IR 9, étalonné à l'aide de la vapeur d'eau (114). La reproductibilité de cet appareil est de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ de 400 à 4000 cm^{-1} , sa précision de $0,4 \text{ cm}^{-1}$ à 1330 cm^{-1} et de $0,6 \text{ cm}^{-1}$ à 4000 cm^{-1} et sa résolution de $0,25 \text{ cm}^{-1}$ à 923 cm^{-1} . Un soin extrême a été apporté au pointé des nombres d'ondes obtenus.

Les produits utilisés sont des produits commerciaux purs Fluka, K et K ou Eastman. Les solvants sont des solvants Merck pour la spectroscopie, séchés sur tamis moléculaire. Les complexes par liaison hydrogène ou par transfert de charge sont étudiés en solution ternaire. Dans les séries des phénols associés avec le dioxanne ou l'acétonitrile, la concentration de la base est gardée rigoureusement constante, puisqu'il est connu que la position du vibreur $\nu(\text{OH})$ associé varie sensiblement avec celle-ci (115). Les fréquences $\nu(\text{CO})$ et $\nu(\text{OH})$ du monomère des acides carboxyliques considérés ont été obtenues à l'aide de cellules de 1,2 ou 3 cm, ainsi que les fréquences des composés difficilement solubles.

Tous les calculs ont été effectués sur l'ordinateur IBM 1130 de la Faculté des Sciences. Le programme est un programme de régression linéaire multiple qui nous a été fourni par M. le Professeur M. Charton (Department of Chemistry, Pratt Institute, New-York) que nous remercions vivement.

APPENDICE II

RAPPELS STATISTIQUES (116, 117)

Notre problème consiste à déterminer si la variable $v - v_0 = Y$ est reliée à des variables X_1 , X_2 et (ou) $X_3 = \sigma_1$, σ_2 et (ou) σ_3 indépendantes et d'exprimer quantitativement cette relation sous la forme linéaire $Y = B_0 + B_1X_1 + B_2X_2 + B_3X_3$. Bien que la constante de force soit proportionnelle à v^2 et non à v , nous cherchons une relation linéaire car dans l'intervalle de variation de fréquence étudié la fonction $v^2 = f(v)$ est linéaire. Etudions d'abord le cas d'une régression linéaire simple, c'est-à-dire avec une seule variable, X_1 : $Y = B_0 + B_1X_1$. L'ordonnée à l'origine B_0 et le coefficient de régression de Y en X_1 , B_1 , se calculent par la méthode des moindres carrés qui consiste à minimiser la somme des carrés des déviations des points de coordonnées Y et X_1 par rapport à la droite de régression. On obtient :

$$B_0 = \bar{Y} - B_1\bar{X}_1$$

$$B_1 = \frac{\sum X_1Y - N\bar{X}_1\bar{Y}}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2}$$

$\bar{X}_1$ et $\bar{Y}$ sont les moyennes arithmétiques des N valeurs X et Y . On mesure l'intensité du lien existant entre Y et X_1 à partir du coefficient de corrélation R de Y en X_1 :

$$R = (\sum X_1Y - N\bar{X}_1\bar{Y}) \left[(\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2) (\sum Y^2 - N\bar{Y}^2) \right]^{-1/2}$$

R varie entre -1 et $+1$. Si $R = 0$, il n'existe aucune corrélation entre Y et X_1 .

Si $|R| = 1$, les points de coordonnées Y et X_1 se trouvent exactement sur la droite de régression. On peut encore tester la précision de l'équation de régression :

1° - Au moyen de la variance S'^2 (carré de l'écart-type), définie par rapport à la droite de régression, de la variable dépendante Y . Si Y est la valeur mesurée et Y' la valeur correspondante calculée à partir de l'équation de régression, cette variance S'^2 s'estime par la formule

$$S'^2 = \frac{\sum (Y - Y')^2}{N - 2}$$

ou encore

$$S'^2 = \frac{1}{N - 2} \left[\sum Y^2 - N\bar{Y}^2 - \frac{(\sum X_1 Y - N\bar{X}_1 \bar{Y})^2}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2} \right]$$

S'^2 constitue donc une mesure de l'écartement des points dans la direction Y autour de la droite de régression. Plus cette quantité est petite, meilleure donc est la précision de la relation entre Y et X_1 . On peut utiliser S'^2 pour comparer deux régressions obtenues à partir de deux séries de valeurs X_1 différentes (deux échelles par exemple), car la variance de Y par rapport à la moyenne $\bar{Y}$,

$$S^2 = \frac{\sum Y^2 - N\bar{Y}^2}{N - 1}$$

sera la même. La comparaison de deux variances S'^2 correspondant à des variances S^2 différentes requiert une normalisation. Celle adoptée par Taft consiste à diviser S'^2 par $\sum Y^2 / N$. Selon Taft une corrélation est généralement bonne quand $S'^2 / \sqrt{\sum Y^2 / N} \leq 0,100$.

2° - Au moyen du rapport de variances $F = V_1 / V_2$. $V_1 = B_1^2 (\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2)$ est la variance, à un degré de liberté, imputable à la cause systématique de déviation "ligne droite". $V_2 = \sum Y^2 - N\bar{Y}^2 - B_1^2 (\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2)$ est la variance, à $N-2$ degrés de liberté, imputable aux déviations observées par rapport à la ligne droite théorique. On conçoit qu'une variance $V_2 = 0$ correspond à une régression parfaite c'est-à-dire à $F = \infty$, tandis qu'une valeur $B_1 = 0$ ou $V_1 = 0$ correspond à une indépendance de Y vis-à-vis de X_1 , c'est-à-dire à $F = 0$. A partir des valeurs F , connaissant les degrés de liberté 1 et $N-2$ de chaque variance, on peut alors chiffrer, en pourcentage,

à partir des tables de Snédécór la confiance à accorder à la régression.

Par exemple, pour les acides benzoïques la confiance à accorder à la relation existant entre $(\nu - \nu_o)OH$ et σ_p ($F = 930$) se chiffre au-delà de 99,9 %.

On peut également chiffrer la confiance à accorder aux coefficients B_o et B_1 . En effet ces coefficients ne sont que des estimations de paramètres idéaux β_o et β_1 que l'on obtiendrait à partir d'un nombre $N = \infty$ de valeurs Y et X_1 . Si SB_o^2 et SB_1^2 sont les variances de B_o et de B_1 , définies par les équations

$$SB_o^2 = S'^2 (N - 2) \left(\frac{1}{N} + \frac{X_1^2}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2} \right)$$

$$SB_1^2 = \frac{S'^2}{\sum X_1^2 - N\bar{X}_1^2}$$

les quantités $T_o = B_o/SB_o$ et $T_1 = B_1/SB_1$ permettent d'accorder aux coefficients B_o et B_1 , pour les $N-2$ degrés de liberté correspondant aux N valeurs de X_1 et Y , un chiffre de confiance que l'on lit dans des tables de valeurs de T . Par exemple les valeurs $T_o = -0,2$ et $T_1 = -18,4$ trouvées pour la relation existant entre $(\nu - \nu_o)OH$ des phénols et 16 valeurs de σ_p^- fournissent des chiffres inférieurs à 20 % et supérieurs à 99,9 % respectivement. Donc, alors que la confiance à accorder à B_1 est grande, on ne doit pas considérer B_o comme significatif.

En fait il vaut mieux utiliser les valeurs t des tables pour chiffrer les écarts $\beta_o - B_o$ ou $\beta_1 - B_1$. On a en effet :

$$\left| \beta_o - B_o \right| = t SB_o$$

$$\left| \beta_1 - B_1 \right| = t SB_1$$

la valeur t correspond aux $N-2$ degrés de liberté et au pourcentage de confiance, que l'on se fixe à priori cette fois. Le pourcentage 95 % est souvent adopté. Reprenons alors l'exemple précédent où les valeurs de B et de SB conduisent à :

$$\beta_o = -0,07 \pm 0,43 t$$

$$\beta_1 = -12,63 \pm 0,69 t$$

Pour les $16-2 = 14$ degrés de liberté et un pourcentage de 95 %, les tables donnent $t = 2,145$ ce qui conduit aux équations :

$$\beta_0 = - 0,07 \pm 0,92$$

$$\beta_1 = - 12,63 \pm 1,48$$

Les régressions linéaires doubles ou triples, c'est-à-dire avec deux ou trois variables X indépendantes se traitent de manière identique. La complexité des formules obtenues par la méthode des moindres carrés impose l'utilisation d'un ordinateur. On parle dans ces régressions multiples :

- de plan ou d'hyperplan de régression,
- de coefficients de régression partielle. B_1 est ainsi le coefficient de régression du lien partiel existant entre Y et X_1 , X_2 restant constant,
- de coefficients de corrélation partielle. En particulier nous avons calculé les coefficients r_{X_1, X_2} , r_{X_2, X_3} , r_{X_1, X_3} entre les variables X_1 et X_2 , X_2 et X_3 , X_1 et X_3 , Y restant constant, pour s'assurer que les variables X_1 , X_2 et X_3 sont indépendantes. Si on découvre un degré de corrélation élevé entre X_1 et X_2 , aucune signification ne devra être accordée aux grandeurs relatives de B_1 et B_2 ,
- de coefficient de corrélation multiple.

Notons que les tables de valeurs F et t doivent être lues pour 1 et N-3 ou N-4 degrés de liberté respectivement.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Pour la bibliographie des facteurs σ , voir notre mise au point : C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK, Annales de Chimie, 1970.
- 2 - R.W. TAFT.- J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 1045.
- 3 - R.W. TAFT, E. PRICE, I. R. FOX, I. C. LEWIS, K.K. ANDERSEN et G.T. DAVIS.- Ibid, 1963, 85, 709, 3146.
- 4 - M.J.S. DEWAR et Y. TAKEUCHI.- Ibid., 1967, 89, 390.
- 5 - R. FIELDS, J. LEE et D.J. MOWTHORPE.- J. chem. Soc., 1968, B, 3.
- 6 - M.J.S. DEWAR et A.P. MARCHAND.- J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3318.
- 7 - W. ADCOCK et M.J.S. DEWAR.- Ibid., 1967, 89, 379.
- 8 - S. EHRENSON.- Tetrahedron letters, 1964, 7, 351.
- 9 - S. EHRENSON.- Progress in physical organic chemistry, 1964, 2, 195.
- 10 - S. EHRENSON.- Ibid., 1968, 6, 222.
- 11 - P.R. WELLS, S. EHRENSON et R.W. TAFT.- Ibid., 1968, 6, 147.
- 12 - M. CHARTON et B.I. CHARTON.- J. org. Chem., 1968, 33, 3872.
- 13 - M. CHARTON.- J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 615, 619, 624.
- 14 - M. CHARTON.- Ibid., 1969, 91, 6649.
- 15 - C.K. INGOLD.- Structure and mechanism in organic chemistry, Cornell university press, New-York, 1953.

- 16 - M.J.S. DEWAR et P.J. GRIDDALE.- J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 3539, 3548.
- 17 - J.N. MURRELL, S.F.A. KETTLE et J.M. TEDDER.- Valence Theory, Wiley, New-York, 1965, (a) p. 295-298 (b) p. 299-307 (c) p. 307-310.
- 18 - F.W. BAKER, R.C. PARISH et L.M. STOCK.- J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 5677.
- 19 - B. PULLMAN et A. PULLMAN.- Les théories électroniques de la chimie organique, Masson, Paris, 1952.
- 20 - A. STREITWIESER.- Molecular orbital theory for organic chemists, Wiley, New-York, 1961.
- 21 - C.A. COULSON.- Valence, Oxford, 1961.
- 22 - M.J.S. DEWAR.- Hyperconjugation, Ronald Press, New-York, 1962, ch. 6, § 6-7.
- 23 - J.N. MURRELL et D.R. WILLIAMS.- Proc. Roy. Soc., 1966, 291, 224.
- 24 - D.T. CLARK, J.N. MURRELL et J.M. TEDDER.- J. chem. Soc., 1963, 1250.
- 25 - J.N. MURRELL, The theory of the electronic spectra of organic molecules, Methuen, Londres, 1963, ch. 9 et 10.
- 26 - M. GODFREY.- J. chem. Soc., 1967, B, 799.
- 27 - M. GODFREY.- Ibid., 1968, B, 751.
- 28 - D.T. CLARK.- Chem. Comm., 1966, 12, 390.
- 29 - R.W. TAFT.- "Steric effects in organic chemistry" de M.S. Newman, Wiley, New-York, 1956, ch. 13.
- 30 - M.B. LEDGER et P. SUPPAN.- Spectrochimica acta, 1967, 23 A, 641.
- 31 - R. GRINTER et E. HEILBRONNER.- Helv. chim. Acta, 1962, 45, 2496.
- 32 - L.P. HAMMETT.- Physical organic chemistry, Mc Graw Hill, New-York, 1940.
- 33 - A.I. BIGGS et R.A. ROBINSON.- J. chem. Soc., 1961, 388.
- 34 - H.H. JAFFE.- Chem. Rev., 1953, 53, 191.
- 35 - J.W. LARSON et L.G. HEPLER.- Dans "Solute-solvent interactions" de J.F. Coetze et C.D. Ritchie, M. Dekker, New-York, 1969, ch. 1.
- 36 - J. HINE.- J. amer. chem. Soc., 1959, 81, 1126.

- 37 - H.H. JAFFE.— Ibid., 1959, 81, 3020.
- 38 - H. Van BEKKUM, P.E. VERKADE et B.M. WEPSTER.— Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1959, 78, 815.
- 39 - R.W. TAFT.— J. phys. Chem., 1960, 64, 1805.
- 40 - Y. YUKAWA, Y. TSUNO et M. SAWADA.— Bull. chem. Soc. Jap., 1966, 39, 2274.
- 41 - O. EXNER.— Coll. czech. chem. Comm., 1966, 31, 65.
- 42 - H.C. BROWN et Y. OKAMOTO.— J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 4979.
- 43 - Y. YUKAWA et Y. TSUNO.— Mem. Inst. Sci. and Ind. Res., Osaka Univ., 1966, 23, 71.
- 44 - J.D. ROBERTS et W.T. MORELAND.— J. amer. chem. Soc. 1953, 75, 2167.
- 45 - H.D. HOLTZ et L.M. STOCK.— Ibid., 1964, 86, 5188.
- 46 - S. SIEGEL et J.M. KOMARMY.— Ibid., 1960, 82, 2547.
- 47 - M. CHARTON.— J. org. Chem., 1964, 29, 1222.
- 48 - C.D. RITCHIE et W.F. SAGER.— Progress in physical organic chemistry, 1966, 2, 323.
- 49 - R.W. TAFT et I.C. LEWIS.— J. amer. chem. Soc., 1958, 80, 2436 ; 1959, 81, 5343.
- 50 - B.M. WEPSTER.— Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1957, 76, 335, 357.
- 51 - R.W. TAFT et H.D. EVANS.— J. Chem. Phys., 1957, 27, 1427.
- 52 - R.T.C. BROWNLEE et R.W. TAFT.— J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 6537.
- 53 - R.T.C. BROWNLEE, R.E.J. HUTCHINSON, A.R. KATRITZKY, T.T. TIDWELL et R.D. TOPSOM.— Ibid., 1968, 90, 1757, 1767.
- 54 - R.W. TAFT et J.W. RAKSHYS.— Ibid., 1965, 87, 4387.
- 55 - R.W. TAFT, R.H. MARTIN et F. W. LAMPE.— Ibid., 1965, 87, 2490.
- 56 - G. GUIHENEUF, C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK.— Bull. Soc. chim. France, 1970, 2, 571.
- 57 - D. PETERS.— J. chem. Soc., 1957, 2654.
- 58 - J. TROTTER.— Tetrahedron, 1960, 8, 13.

- 59 - S. NAGAKURA.- Symposium international de structure moléculaire et spectroscopie, Butterworths, Londres, 1963, p. 89-92.
- 60 - T.E. PEACOCK.- Proc. Phys. Soc., 1961, 78, 460.
- 61 - J. DEL BENE et H.H. JAFFE.- J. chem. Phys., 1968, 49, 1221.
- 62 - J.E. BLOOR et D.L. BREEN.- J. phys. Chem., 1968, 72, 716.
- 63 - J.D. ROBERTS, R.L. WEBB et E.A. Mc ELHILL.- J. amer. chem. Soc., 1950, 72, 408.
- 64 - W.A. SHEPPARD.- Ibid., 1965, 87, 2410.
- 65 - M.J.S. DEWAR et A.P. MARCHAND.- Ibid., 1966, 88, 354.
- 66 - A. STREITWIESER et D. HOLTZ.- Ibid., 1967, 89, 692.
- 67 - A. STREITWIESER.- Progress in Physical organic Chemistry, 1963, 1, 1.
- 68 - O. EXNER.- Tetrahedron letters, 1963, 13, 815.
- 69 - A. TALVIK, P. ZUMAN et O. EXNER.- Coll. czech. chem. Comm., 1964, 29, 1266.
- 70 - K.C.C. BANCROFT et G.R. HOWE.- Tetrahedron letters, 1967, 43, 4207.
- 71 - C.G. SWAIN et E.C. LUPTON.- J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4328.
- 72 - M. BRICKMAN, J.H.P. UTLEY et J.H. RIDD.- J. chem. Soc., 1965, 6851.
- 73 - G. THIROT.- Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2, 739.
- 74 - B. BRAILLON.- Le concept d'électronégativité, deuxième thèse, Caen, 1966.
- 75 - W. GORDY.- J. chem. Phys., 1946, 14, 305.
- 76 - W.J. ORVILLE-THOMAS.- Structure of small molecules, 1966, Elsevier, New-York (a) p.171 (b) p.88 (c) p.82-85 (d) p.155 (e) p.126.
- 77 - L.J. BELLAMY.- Advances in infrared group frequencies, 1968, Methuen, (a) p.91-92 (b) p.93 (c) p.91 (d) p.110 (e) p.103 (f) p.68-72.
- 78 - M.T. FOREL.- Thèse, Bordeaux, 1962.
- 79 - R.W. BAYER.- Ph. D., Purdue university, 1961.

- 80 - A.D. ALLEN et C.D. COOK.— *Canad. J. chem.*, 1963, 41, 1084.
- 81 - J. LAURANSAN, J. CORSET et M.T. FOREL.— *Annales de chimie*, 1968, 3, 109.
- 82 - S. BRATOZ.— Dans "Fondements théoriques des recherches sur les actions intermoléculaires", C.N.R.S., Paris, 1966.
- 83 - Th. ZEEGERS-HUYSKENS.— Thèse, Louvain, 1969.
- 84 - L. HENRY.— Dans "Hydrogen Bonding", Hadzi, Pergamon press, Londres, 1959, p. 163.
- 85 - J. LAURANSAN, P. PINEAU et M.L. JOSIEN.— *Annales de Chimie*, 1964, 9, 213.
- 86 - A. DE COURVILLE.— Thèse, Rennes, 1966.
- A. DE COURVILLE et D. PELTIER.— *Bull. Soc. chim. France*, 1967, 2164.
- 87 - G. BERTHIER et J. SERRE.— "The chemistry of the carbonyl group" de S. Patai, Interscience, New-York, 1966.
- 88 - A. JULG.— *Chimie théorique*, Dunod, Paris, 1964, p.65.
- H.H. JAFFE et M. ORCHIN.— *Theory and applications of ultraviolet spectroscopy*, Wiley, New-York, 1962, p.105.
- 89 - R.N. JONES et E. SPINNER.— *Canad. J. Chem.*, 1958, 36, 1020.
- L.J. BELLAMY et R.L. WILLIAMS.— *J. chem. Soc.*, 1957, 4294.
- 90 - J. CANTACUZENE .— *J. Chim. Phys.*, 1962, 186.
- 91 - E.J. HARTWELL, R.E. RICHARDS, H.W. THOMPSON.— *J. chem. Soc.*, 1948, 1436.
- 92 - E. GRAY.— *Le journal de physique et le Radium*, 1954, 15, 200.
- 93 - G. BERTHIER, B. PULLMAN et J. PONTIS.— *J. Chim. phys.*, 1952, 49, 367.
- 94 - H. YAMADA et K. KOZIMA.— *J. amer. chem. Soc.*, 1960, 82, 1543.
- 95 - J.E. CHANNING.— *Spectrochimica Acta*, 1968, 24 A, 1887.
- 96 - P. GROTH et O. HASSEL.— *Acta chem. Scand.*, 1964, 18, 923, 1327.
- 97 - O. HASSEL et K. STROMME.— *Ibid.*, 1959, 13, 275.
- 98 - D. COOK.— *J. amer. chem. Soc.*, 1958, 80, 49.
- 99 - M. LILER.— *Spectrochimica Acta*, 1967, 23 A, 139.

- 100- G. MICHEL et M. RENSON.- Ibid., 1967, 23 A, 1435.
- 101- A.R. KATRITZKY, M.V. SINNOTT, T.T. TIDWELL et R.D. TOPSOM.-
J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 628.
- 102- G. ALLEN et E.F. CALDIN.- Quat. Rev., 1953, 7, 255.
- 103- M.S.C. FLETT.- Trans. Far. Soc., 1948, 44, 767.
- 104- C.N.R. RAO, R. VENKATARAGHAVAN, K.R. BHASKAR et A. BALASU-
BRAMANIAM.- dans Proceedings of the Xth
Colloquium spectroscopicum internationale, Spar-
tan Books, New-York, 1963, p.505.
- 105- O. EXNER et K. BOCEK.- Tetrahedron letters, 1967, 1433.
- 106- A.M. DE ROOS.- Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1968, 87, 1359.
- 107- L.A. COHEN et W.M. JONES.- J. amer. chem. Soc., 1963, 85, 3397.
- 108- B.B. WAYLAND et R.S. DRAGO.- Ibid., 1964, 86, 5240.
- 109- E. OSAWA, T. KATO et Z. YOSHIDA.- J. org. Chem., 1967, 32, 2803.
- 110- L.W. REEVES et W.G. SCHNEIDER.- Canad. J. Chem., 1956, 34, 964.
- 111- C. LAURENCE et B. WOJTKOWIAK.- C.R. Acad. Sc. Paris, 1968, 266, 297.
- 112- G. THIROT.- Bull. Soc. Chim. France, 1967, 9, 3559.
- 113- G. THIROT.- Bull. Soc. Chim. France, 1968, 5, 1979.
- 114- Tables of wavenumbers for the calibration of infrared spectroscopy,
I.U.P.A.C., Butterworths, Londres, 1961.
- 115- A. ALLERHAND et P.V.R. SCHLEYER.- J. amer. chem. Soc., 85, 371.
- 116- H.A. LAITINEN.- Chemical analysis, Mc Graw-Hill, New-Yord, 1960.
- 117- A. VESSEREAU.- Méthodes statistiques en biologie et en agronomie, J.B.
Baillièrre et fils, Paris, 1948.

ERRATA

- Page 1 ligne 10, lire Hammett.
- Page 10 ligne 3, (49) au lieu de (51).
- Page 16 $(\log \frac{k}{k_o})_m$ ou p au lieu de $(\log \frac{k}{k_o})_m$ ou p .
- Page 57 ligne 15, inductomésomère au lieu de inductoélectromère.
- Page 62 lignes 1 et 2, oxygène alcoolique au lieu de hydrogène alcoolique.
- Page 96 titre du premier paragraphe : I. LES FACTEURS σ_I , σ_R^O
- Page 101 troisième colonne du tableau, lire σ_I' , σ_R' .

